E 1446

CHIMINFORM DATA s.a.

AL 13-LEA CONGRES MONDIAL AL PETROLULUI

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ
MARKETING-MANAGEMENT
RECENZII

Bucuresti-Romania
ianuarie-februarie 1992
vol.43-pag.1-104
Chem.Abs.
ROBUAU 43(1-2)-1-104(1992)

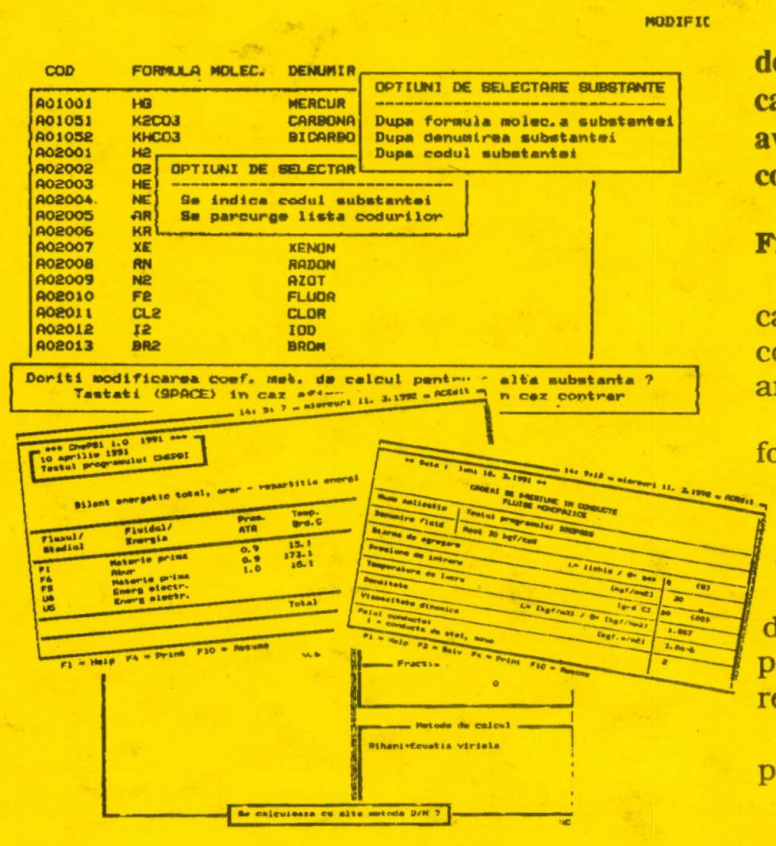
1-2 '92

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

SOFTCHIM s.a.
București

Splaiul Independenţei 202A,
Telefon: 38.59.60; 38.72.40
Telex: 10573 a,b



Avînd o experienţă de 19 ani în domeniul cercetării - proiectării asistate de calculator în chimie, firma oferă la preţuri avantajoase software realizat pentru P.C. compatibile IBM.

Firma dispune de:

1 - sistem de programare pentru calculul proprietăţilor chimice ale componenţilor chimici puri şi amestecurilor;

2 - sistem de programe pentru formarea claselor de materiale necesare în proiectarea reţelelor de conducte;

3 - program pentru calculul căderilor de presiune în conducte;

4 -programe pentru informare documentară asupra materialelor polimerice dintr-o bază de date relaţională

5 - bază de date şi cataloage pentru produse chimice.

Firma elaborează la cerere programe şi baze de date necesare în activitatea de cercetare-proiectare.

Firma asigură următoarele servicii:
- asistenţă tehnică pentru utilizarea **PC** şi a software;
- consulting pentru configurarea echipamentelor de calcul independente şi a reţelelor de calculatoare;
- consulting pentru achiziţionare de software.

Produsele firmei sînt garantate.
Pentru aceste produse se acordă asistenţă tehnică gratuită.
Utilizatorii produselor firmei beneficiază de ultimele versiuni ale programelor achiziţionate!

Tehnoredactare computerizată
Macintosh

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL ÎNVĂŢĂMÎNTULUI ŞI ŞTTINŢEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

ianuarie– februarie 1992
vol. 43, pag. 1 – 104
Chem. Abs. :
RCBUAU 43 (1 – 2) 1 – 104 (1992)

1 – 2

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

RADU ACATRINEI; EMILIAN ANGELESCU; VIRGILIU BĂNCILĂ; GHEORGHE BRANIŞTE; VIORICA DOBRESCU; MIRCEA GHEORGHIU; ADRIAN GRIGORESCU; EMIL GEORGESCU; IONEL HAIDUC; GRIGORE HARJA; VALERIU JINESCU; DUMITRU MARGHITA; LUCIAN MOŢIU; TEODOR MĂCEAN; ADRIAN MĂGUREANU; OLIVIU POPA; IOAN PREJMEREANU; MARIN RĂMNEANŢU; CORNEL TODIREANU; RODICA VÎLCU; RADU VLĂDEA; ION ZGÎIA; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

A. STOICA
Problemele energiei şi lucrările celui de-al 13-lea Congres Mondial al Petrolului 5

C-A. COCIAŞU şi M. COROBEA
Efectele antientropice ale dezvoltării ingineriei chimice şi biochimice. II 20

V. ŞERBAN şi I. ŞERBAN
Combinaţii complexe binucleare ale Pd (II) cu fosfine şi arsine terţiare 26

M. BELCU şi A. MEGHEA
Dovezi privind existenţa ionului complex CaH_2NCOO^+ 29

G. A. MATEESCU, F. SIMEDREA şi C. D. MATEESCU
Studiul structurii şi al conţinutului de zgură din aliajele bateriilor acide cu plumb 32

L. STOICA şi R. CĂTUNEANU
Separarea prin flotaţie a agenţilor tensioactivi din ape reziduale 36

G. BURTICĂ, R. PODE, V. PODE şi A. IOVI
Studii pe coloane echipate cu tuf vulcanic în vederea reţinerii ionului amoniu conţinut în apă 42

S. PETRESCU
Transferul de căldură la cristalizarea din topitură. I. Modelarea matematică 47

D. CONSTANTINESCU şi T. ŞTEFAN
Modelarea reactoarelor de extracţie electrolitică 52

M. ŞORA şi Z. GROPŞIAN
Influenţa agitării asupra filtrării unor suspensii solid - lichid 56

I. VODNÁR
Aparate cu serpentină de contactare gaz - lichid şi amestecare autoindusă de tip Vodnár 60

C. LUCA, M. PLENICEANU şi N. MUREŞAN
Senzori electrochimici pentru determinarea potenţiometrică a cuprului şi nichelului 64

E. VASILESCU, P. DROB şi M. STRETCU
Comportarea la coroziune în mediul marin a unor protecţii realizate din noi tipuri de cauciucuri indigene 68

O. IOACHIMESCU
Studiul posibilităţilor de utilizare a unor alchil-ester-fosfaţi ca inhibitori de coroziune 73

M. PĂUNESCU şi M. RENERT
Comportarea garniturilor de etanşare din material de tip "It" la oboseală oligociclică la presiuni mici şi mijlocii 78

Index alfabetic pe autori şi subiecte pe anul 1991 102

• Biotehnologie 81 • Conjunctură economică 88 • Documentare 96 • Informaţii tehnico – ştiinţifice 92 •
• Marketing – management 84 • Recenzii 67,72 •

INHALT

A. STOICA

Probleme der Energie und die Arbeiten des XIII. Weltkongresses für Erdöl 5

C–A. COCIAŞU, M. COROBEA

Die antientropischen Effekte der Entwicklung des chemischen und biochemischen Engineerings. II. 20

V. ŞERBAN, I. ŞERBAN

Komplexe Dopplekernverbindungen des Pd (II) mit tertiären Phosphiner und Arsinen 26

M. BELCU, A. MEGHEA

Beweise betreffend die Existenz des komplexen Atoms CaH_2NCOO^+ 29

G. A. MATEESCU, F. SIMEDREA, C. D. MATEESCU

Studium betreffend die Struktur und den Inhalt der Schlacke aus den Legierungen der Bleibatterien mit Säuren 32

L. STOICA, R. CĂTUNEANU

Trennung der oberflächenaktiven Agenzien aus Abwässern durch Schwimmaufbereitung 36

G. BURTICĂ, R. PODE, V. PODE, A. IOVI

Studie betreffend die mit vulkanischem Tuff vorgesehenen Kolonnen im Sinne der Erhaltung des im Wasser enthatenen Ammoniumions 42

S. PETRESCU

Wärmeübertragung bei der Kristallisation der Schmelze. I. Matematische Modellierung 47

D. CONSTANTINESCU, I. ŞTEFAN

Modellierung der für elektrolytische Extraktion bestimmten Reaktoren 52

M. ŞORA, Z. GROPŞIAN

Der Einfluß der Rührung auf die Filtration einiger fest-flüssig Niederschläge 56

I. VODNÁR

Apparate mit Rohrschlange für gas-flüssig-Kontakte und Selbstinduktionsmischung vom Typus Vodnar 60

SOMMAIRE

A. STOICA

Problèmes de l'énergie et les ouvrages du XIII-ème Congrès Mondial du Pétrole 5

C–A. COCIAŞU, M. COROBEA

Les effets antientropiques du développement de l'ingénerie chimique et biochimique. II. 20

V. ŞERBAN, I. ŞERBAN

Combinaisons complexes binucléaires du Pd(II) à phosphines et arsines tertiaires 26

M. BELCU, A. MEGHEA

Preuves concernant l'existence de l'ion complexe Ca_2NCOO^+ 29

G. A. MATEESCU, F. SIMEDREA, C. D. MATEESCU

Etude de la structure et du contenu de laitier des alliages des batteries acides à plomb 32

L. STOICA, R. CĂTUNEANU

Séparation par flottation des agents tensioactifs des eaux résiduaires 36

G. BURTICĂ, R. PODE, V. PODE, A. IOVI

Études des colonnes equipées à tuf volcanique en vue de la retention de l'ion ammonium, contenu en eau 42

S. PETRESCU

Transfert de chaleur à la cristallisation de la coulée. I. Modelage mathématique 47

D. CONSTANTINESCU, T. ŞTEFAN

Modelage des réacteurs d'extraction électrolitique 52

M. ŞORA, Z. GROPŞIAN

Influence de l'agitation sur la filtration de quelques suspensions solide-liquide 56

I. VODNÁR

Appareils à serpentine pour contacter gaz-liquide et mélange, autoinduits, de type Vodnár 60

C. LUCA, M. PLENICEANU, M. MUREŞAN
Elektrochemische Sensoren zur potentiometrischen Bestimmung des Kupfers und Nickels 64

E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU
Verhalten einiger Schutzbestandteile aus einheimischen Kautschuktypen bei Korrosion im Meermedium 68

O. IOACHIMESCU
Erforschung der Einsatzmöglichkeiten einiger Alchil – ester – phosphatverbindungen als Korrosionsinhibitoren 73

M. PĂUNESCU, M. RENERT
Verhalten der Dichtungen aus Material vom Typus It bei oligozyklischer Ermüdung bei kleinen und mittleren Drücken 78

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12 – 202, România

C. LUCA, M. PLENICEANU, N. MUREŞAN
Sensors électrochimiques au milieu de quelques protections réalisées de nouveaux types de caoutchoucs indigènes 64

E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU
Comportement á la corrosion en milieu marin de quelques protections réalisées de nouveaux types de caoutchoucs indigènes 68

O. IOACHIMESCU
Étude des possibilités d'utilisation de quelques alkyl-esthers phosphates, comme inhibiteurs de corrosion 73

M. PĂUNESCU, M. RENERT
Comportement des garnitures d'étanchement en matériel de type "It" à la fatigue oligocyclique, à petites pressions et à pression moyennes 78

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'addresser à:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12 – 202, România

CONTENTS

A. STOICA
Energy problems and the Proceedings of the XIII World Petroleum Congress 5

C–A. COCIAŞU, M. COROBEA
Antientropic Effects of the Chemical and Biochemical Engineering. II. 20

V. SERBAN, I. SERBAN
Binuclear Complex Combinations of Pd (II) with Tertiary Phosphines and Arsines 26

M. BELCU, A. MEGHEA
The Evidence on the Complex CaH_2NCOO^+ Ion Existence 29

G. A. MATEESCU, F. SIMEDREA, C. D. MATEESCU
Study on the Acid Lead Batteries Alloys Structure and Slag Content 32

СОДЕРЖАНИЕ

А. СТОЙКА
Вопросы энергии работы XIII Мирового съезда нефтепромышленности 5

К.А. КОЧЯШУ, М.КОРОБЯ
Антизнтропические эффекты развития технологической химии и биохимии.II 20

В.ШЕРБАН, И.ШЕРБАН
Комплексные биядерные соединения Pd (II) с третичными фосфинами и арсинами 26

М.БЕЛКУ, А.МЕГЯ
Доказателъства существования комплексного иона CaH_2NCOO^+ 29

Г.А.МАТЕЕСКУ, Ф.СИМЕДРЯ, С.Д. МАТЕЕСКУ
Изучение структуры и состава шлака в сплавах кислотных батарей со свинцом 32

L. STOICA, R. CĂTUNEANU

Flotation-Separation of the Surfactants in Waste Waters 36

G. BURTICĂ, R. PODE, V. PODE, A. IOVI

Volcanic Tuff Packed Columns for the Retention of the Water Contained Ammonium Ions 42

S. PETRESCU

Heat Transfer in Melt Crystallization. I. Mathematical Modelling 47

D. CONSTANTINESCU, T. ŞTEFAN

Electrolytic Extraction Reactors Modelling 52

M. ŞORA, Z. GROPŞIAN

Stirring Impact upon Solid-Liquid Suspension Filtering 56

I. VODNÁR

Vodnár Type, Coil Apparata for Self Induced Liquid-Gas Contacting and Mixing 60

C. LUCA, M. PLENICEANU, N. MUREŞAN

Electrochemical Sensors for the Potentiometric Determination of Copper and Nickel 64

E. VASILESCU, P. DROB, M. STRETCU

Sea-Water Corrosion Behaviour of Some Protective Coatings Made of New Indigenous Rubber Types 68

O. IOACHIMESCU

A Study on the Possibility of Using Some Alkyl Ester-Phosphates as Corrosion Inhibitors 73

M. PĂUNESCU, M. RENERT

Low-and Medium Pressure Oligocyclical Fatigue Behaviour of the Sealing Gaskets Made of "It" Type Material 78

Л.СТОЙКА, Р.КЗТУКЯНЯ

Флотационное выделение поверхностно активных агентов сточных вод 36

Г.БУРТИКЗ, РПОДЕ, А.ИОВИ

Изучение колонок, снабженные с пуццоланом в виду выдержки иона аммония в содержании воды 42

С.ЛЕТРЕСКУ

Теплопереход в кристализации из расплава.I. Математическое моделирование 47

Д.КОНСТАНТИНЕСКУ, Т.СТЕФАИ

Моделирование реакторов электролитической экстракции 52

М.ШОРА, З.ГРОПШЯК

Воздействие перемешивания на филътровании некоторых твёрдых жидких суспензий 56

И.ВОДНАР

Змеевиковые приборы сжатия газ-жидкостъ и самоиндукцинное перемешивание типа Воднар 60

С.ЛУКА, М.ЛЕНИЧЯНУ, Н.МУРЕШАН

Электрохимические сензоры потенциометрического определения меди и никеля 64

Е.ВАСИЛЕСКУ, П.ДРОБ, М.СТРЕТКУ

Поведение коррозии в морской среде некоторых покрытий реализированные из новых типов местных резин 68

О.ИОАХИМЕСКУ

Изучение возможностей употребления некоторых алкил-зфир фосфатов в качестве ингибиторов коррозии 73

М.ПЗУНЕСКУ, М.РЕНЕРТ

Поведение уплотителей из материала типа "It" при олигоциклической утомляемости при малым и среднем давлении 78

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12 – 202, România

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12 – 202, România

ADRIAN STOICA

Problemele energiei şi lucrările celui de-al 13-lea Congres Mondial al Petrolului

C.Z. : 665.5 : 061.3

In the period October 20-25-th 1991, in Buenos Aires-Argentina, took place the XIII World Petroleum Congress. The Congress presented the strong lines of the world petroleum industry, the endeavours to secure a better environmental protection both by technological and cooperation means, meeting the international market demands with new, higher specification products. The scientific papers presented have also tackled major aspects for our contemporary world, like energy resources and their conservation, technological progress in energy recovery and the economic impact of the petroleum epoch. It was considered that the demographic, environment protection and economic requirements, corroborated with the energy economy measures will secure petroleum a major part within the energy resources for the next century as well. The key problem is to overcome the difficulties of this period, characterized by preponderance of petroleum as an energy source, until the next period when the man' s energy requirements will be met by other sources too, petroleum becoming, essentially, a raw material for petrochemistry. This paper renders evident the major subject - matters discussed during the XIII World Petroleum Congress, especially those concerning the energy field.

С 20 по 25 октября 1991 г. состоялись в Буенос-Аиресе (Аргентина) работы XIII Мирового съезда нефтепромышленности. Съезд представил основные направления мировой нефтепросышленности, технологические попытки и сотрудничество в целъ обеспечения лучшей охраны окружающей среды, отвечавшие вопросам мирового рынка новыми продуктами с высшими спецификациями. Представлснные научные доклады рассмотрели также важные аспекты современного мира как энергетические средства и их сохраиение, технологический прогресс регенерации энергии и экономическтй удар нефтевой зры. Было установлено, что демографические запросы, охрана охружающей среды и экономические потребноти вместе с мерами экономии энергии предоставляют нефги важную ролъ в будущем среди энергетических средств Ключевой вопрос - зто прохождение нынешего периода охарактеризована преобладанием нефти в качестве энергетического средства до будещего, когда другие средства получат энергетические употребления в то время как нефтъ станет в основном сыръём химической промышленнести. В статъе выделяются основные темы рассмотренные на Мировом съезде нефтепромышлеиности в частности связанные с энергетической проблематикой.

Între 20 şi 25 octombrie 1991 au avut loc la Buenos Aires - Argentina, lucrările celui de-al 13-lea Congres Mondial al Petrolului.

La deschiderea lucrărilor a participat şi preşedintele ţării gazdă Dl. Carlos Saul Menem, care a prezentat cu acest prilej un amplu program de privatizare a industriei petroliere din Argentina. Congresul a reunit aproape 2 200 de participanţi din 60 de ţări, reprezentanţi ai unor mari companii şi societăţi petroliere, reputaţi oameni de ştiinţă şi specialişti din domeniul cercetării, forajului şi extracţiei, prelucrării, transportului, livrării, consumului petrolului şi gazelor naturale.

În comunicările ştiinţifice susţinute şi discuţiile purtate pe marginea acestora, au fost abordate aspecte majore pentru lumea contemporană, cum sînt resursele energetice şi conservarea acestora, progresele tehnologice privind recuperarea energiei şi impactul economic al erei petrolului.

Dr. ing. ADRIAN STOICA, PECO - S.A.

În cuvîntul său la ceremonia de deschidere, Klaus L. Mai preşedintele Congresului Mondial al Petrolului, remarcînd faptul că acesta a fost primul care s-a ţinut în America Latină, a arătat că tema congresului a fost „Noi orizonturi pentru industria petrolieră-opţiuni şi transformări tehnice şi economice. Congresul mondial va fi restructurat şi adaptat la noile timpuri" - a continuat Dl. Mai, considerînd că cerinţele demografice de protecţia mediului şi economice, coroborate cu măsurile de economisire a energiei, vor face ca petrolul să joace şi în secolul XXI un rol major printre sursele de energie.

„Noi trebuie să determinăm necesităţile tehnologice, financiare, de infrastructură şi probabil culturale pentru o eventuală tranziţie către alte surse de energie", a conchis Dl. Mai [1].

Lucrările prezentate şi discuţiile purtate - în şase zile, în aproape 100 ore au pus în evidenţă problemele privind rezervele, producţia şi prelucrarea petrolului cu implicaţiile lor energetice şi petrochimice la scara regională şi mondială.

A rezultat în mod limpede că, pentru a se menţine un ritm de dezvoltare economică, următoarele 2-3 decenii vor fi dominate de penuria sau preţul petrolului şi de efortul de a se valorifica noi surse de energie.

Problema-cheie constă în a se depăşi perioada de tranziţie, începînd cu cea prezentă, caracterizată prin preponderenţa petrolului ca sursă de energie, pînă la cea viitoare, în care alte surse vor satisface nevoile de energie ale omenirii, petrolul devenind în esenţă o materie primă a petrochimiei.

Se pare că era tehnologică prin care trecem este confruntată cu o problemă presantă, de o importantă amploare şi complexitate, fără precedent în istoria omenirii.

În acest articol se vor scoate în evidenţă temele majore dezbătute la Congresul Mondial al Petrolului şi îndeosebi acelea legate de preblema energiei.

Cererea de energie

Consumul mondial de energie primară, exprimat în miliarde tone petrol echivalent, a fost în ultimii ani, următorul [2]:

1970	1975	1980	1985	1990
5,7	5,96	6,73	7,19	8,2

Creşterea procentuală a acestui consum pe aceeaşi perioadă a fost [2]:

1971 - 1975	1976 - 1980	1981 - 1985	1986 - 1990
2,9	2,5	1,3	2,7

Cu mici diferenţe şi alte surse indică aceeaşi evoluţie a consumului de energie (tabelul 1[3]). Se poate concluziona, după datele prezentate, că în anul 1990, consumul mondial de energie primară a fost de 8÷8,2 mrd. t petrol, echivalent cu o creştere faţă de anul 1989, de 2,4%.

În acest total combustibilii fosili convenţionali: - petrol, gaze naturale şi cărbune, acoperă circa 86%. Petrolul continuă să rămînă sursa majoră de energie în lume (fig. 1 şi 2[4]).

Din 1973, anul primului şoc petrolier, cererea cea mai spectaculoasă de combustibili fosili a avut-o gazul natural 72% (1990 faţă de 1973), urmată de cărbune 50% şi petrol 14% [4].

Tabelul 1[3]
CONSUMUL MONDIAL DE ENERGIE PRIMARĂ ÎN MILIOANE TONE PETROL ECHIVALENT

Mondial	Petrol	Cărbune	Gaze naturale	Energie hidro-electrică	Energie nucleară	Total
1980	3001,5	2006,5	1306,1	413,7	164,8	6892,6
1989	3106,7	2213,7	1706,5	529,7	447,4	8004,0
1990	3101,4	2192,1	1738,1	540,6	461,1	8033,3

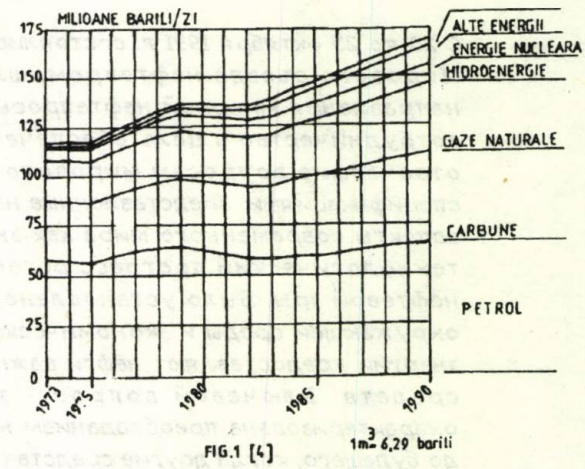


FIG.1 [4]

CEREREA MONDIALA DE ENERGIE PRIMARA

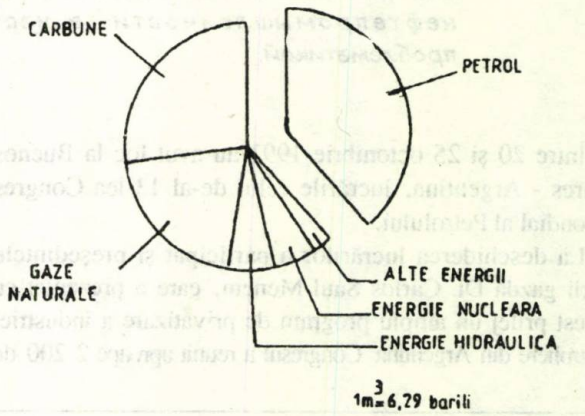


FIG. 2 [4]

CEREREA MONDIALA DE ENERGIE PRIMARA, 1990

În 1990 producţia de energie nucleară a continuat să crească, dar măsurile de protecţie luate în centralele nucleare, în special, după accidentul de la Cernobîl din Comunitatea Statelor Independente, au încetinit sau stopat multe programe de construcţie a unor centrale nucleare.

Consumul de energie variază foarte mult de la ţară la ţară, detaşîndu-se, în această privinţă, net S.U.A.

Ţările est-europene aflate în plin proces de reformă înregistrează şi în privinţa energiei modificări majore, datorită pe de o parte reducerii livrărilor de ţiţei şi gaze din C.S.I., iar pe de altă parte datorită transformărilor care au loc în economiile lor [38,39].

Ele au redus consumul aparent de ţiţei de la 120,678 mil. t în 1987, la 102, 617 mil. t în 1990, iar cel de gaze de la 101,473 mil. m^3 la 94,958 mil. m^3 pe aceeaşi perioadă [38].

Prezintă interes situaţia consumului de energie în patru ţări foste socialiste: Cehia şi Slovacia, Ungaria, Polonia şi Germania de est. Din tabelul 2[5] se constată randamentele energetice slabe ale acestor ţări comparativ cu Germania Federală. Obţinînd un venit naţional brut-mediu, care reprezintă circa 1/3 din cel realizat în Germania Federală, ţările respective au consumat cu aproape 40% mai multă energie.

Foarte multe comunicări prezentate la Congresul Mondial al Petrolului, au încercat să facă lumină asupra cerinţelor viitoare de energie.

Rata medie anuală de creştere a consumului de energie primară în lume, în perioada 1985-2020, a fost estimată ca fiind 1,2÷2,5% [2,6]; o rată mai mare de creştere se aşteaptă pînă în anul 2 000.

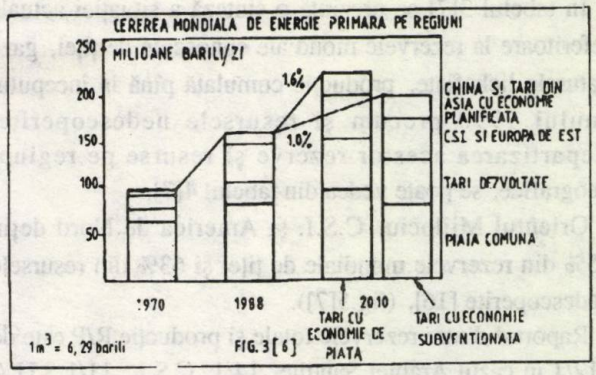
În scenariul său, Dl. L.C. Van Wachem, preşedintele firmei Shell, a presupus un indice mondial mediu de creştere economică de 3%/an pînă în anul 2 010. Pe baza acestui indice de creştere economică se apreciază o creştere a consumului de energie primară de 1,6% anual,

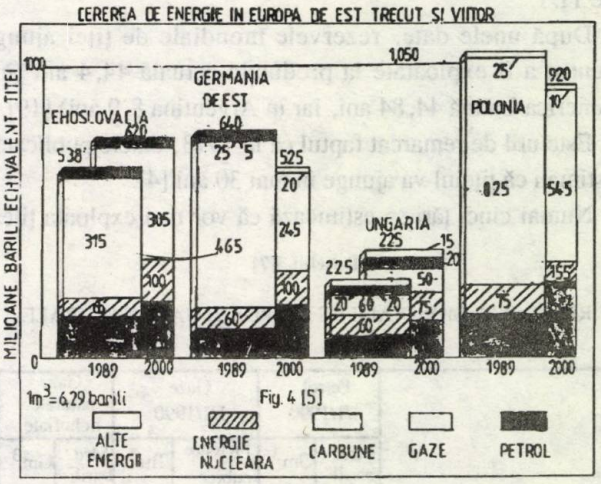
Tabelul 2[5]

EUROPA DE EST : DATE CHEIE

	Cehia şi Slovacia	Germania de est	Ungaria	Polonia	Germania de vest
Suprafaţa, 1000 kmp	128	108	93	313	249
Populaţia, milioane	16	16	11	38	61
Produsul naţional brut 1000 $ SUA pe persoană	6	6	5	5	19
Energie consumată barili petrol echivalent / persoană	35	40	20	30	30

$1 m^3$ = 6,29 barili





pînă în 2 010 pentru ţările dezvoltate cu economie de piaţă şi 1% anual pentru ţările cu economie subvenţionată. În figura 3[6] se prezintă o sinteză a cererii mondiale de energie primară pe regiuni. Evoluţia consumului de energie primară în cele 4 ţări est-europene, discutate mai înainte, este prezentată în figura 4[5] şi denotă dorinţa şi necesitatea conservării energiei.

Specialiştii prezenţi la cel de-al 13-lea Congres Mondial al Petrolului, au considerat petrolul şi gazele naturale, pentru perioada pînă în anul 2 010, ca surse majore de producere a energiei.

Rezervele, producţia şi consumul mondial de petrol

În cursul ultimului deceniu nu s-au înregistrat, după Masters [7], schimburi majore în distribuţia geografică a rezervelor de ţiţei şi gaze.

Descoperiri mai importante de rezerve au fost raportate în cinci regiuni cunoscute şi trei noi bazine. Regiunile cunoscute sînt: Campas, Brazilia, est-Venezuela, nord-Marea Caspică şi Marea Kara (gaz) în C.S.I., Arabia Saudită. Noile bazine sînt localizate în: vestul Chinei-Tarim, Papua din Noua Guinee şi în depozitele de gaz din Mezozoic, localizate în estul Mării Barenţ.

În tabelul 3[7] se prezintă o sinteză a situaţiei actuale referitoare la rezervele mondiale cunoscute de ţiţei, gaze naturale lichefiate, producţie cumulată pînă la începutul anului 1990 precum şi resursele nedescoperite. Repartizarea acestor rezerve şi resurse pe regiuni geografice, se poate vedea din tabelul 4[7].

Orientul Mijlociu, C.S.I. şi America de Nord deţin 75% din rezervele mondiale de ţiţei şi 63% din resursele nedescoperite [16], (fig.5[7]).

Raportul dintre rezervele totale şi producţie R/P este de 112/1 în cazul Arabiei Saudite, 14/1, C.S.I., 11/1 S.U.A [8] şi 8,9 în Argentina [17, 18]. Raportul curent R/P este de 11/1.

După unele date, rezervele mondiale de ţiţei ajung pentru a fi exploatate la producţia actuală 44,4 ani (în America Latină 44,84 ani, iar în Argentina 8,9 ani) [19].

Este util de remarcat faptul că în 1973, datele publicate estimau că ţiţeiul va ajunge numai 30 ani [4].

Numai cinci ţări se estimează că vor mai exploata ţiţei în secolul XXII. Acestea sînt: Arabia Saudită, Venezuela, Emiratele Arabe Unite, Irak, Tunisia, Kuweit [8].

Confirmînd date publicate recent [9, 10, 11] diferite personalităţi OPEC [12, 13] au menţionat rolul Organizaţiei ţărilor exportatoare de petrol, OPEC, în asigurarea actuală şi viitoare a omenirii cu petrol. Dl. Subroto, Secretarul general OPEC, a menţionat în acest context, faptul că 13 ţări OPEC deţin 84% din rezervele rămase de ţiţei şi comercializează 51% din ţiţeiul distribuit în lume [13]. Ţara cu cele mai mari resurse continuă să rămînă Arabia Saudită[14].

Tabelul 3[7]

RESURSELE MONDIALE DE PETROL ŞI GAZE NATURALE

	Petrol 1/1/1990		Gaze 1/1/1990		Gaze naturale lichefiate	
	Mrd. barili	Gm^3	Picioare cubice · 10^{12}	Tm^3	Mrd. barili	Gm^3
Producţie cumulată	629	100	1595	45	-	-
Rezerve identificate	1053	167	4500	128	82	13
Resurse nedescoperite: - Valoare medie	605	98	5375	152	106	17
Ultimele resurse	2171	350	10512	298	-	-

G = 10^9 T = 10^{12} 1 m^3 = 6,29 barili

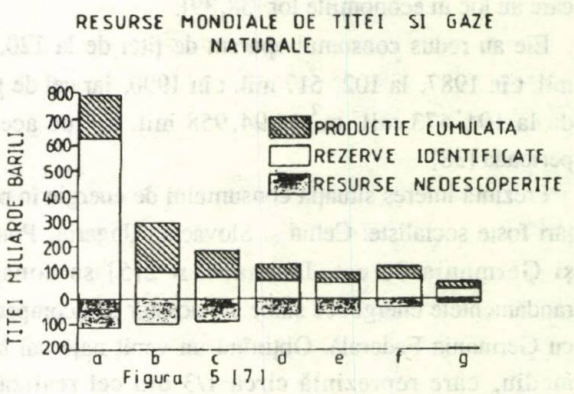


Figura 5 [7]

DISTRIBUTIA GEOGRAFICA A REZERVELOR IDENTIFICATE SI PRODUCTIA CUMULATA DE PETROL (TITEI) IN IANUARIE 1990
UNITATI - 10^9 BARILI
(1 M^3 - 6,29 BARILI)

a. ORIENTUL MIJLOCIU
b. AMERICA DE NORD
c. C.S.I.
d. AMERICA DE SUD
e. ORIENTUL INDEPARTAT
f. AFRICA
g. EUROPA

Tabelul 4[7]

ESTIMĂRI MONDIALE DE REZERVE IDENTIFICATE ŞI RESURSE NEDESCOPERITE DE PETROL ÎN MILIARDE BARILI (10^9)
(1 m^3 = 6,29 barili)

	Producţie de petrol 1989	Producţie cumulată 1/1/90	Rezerve identificate 1/1/90	Rezerve originale	Resurse nedescoperite	Resurse finale (valoare medie)
America de Nord	4,2	187,0	103,5	290,5	115,9	388,3
America de Sud	1,5	59,3	72,4	131,7	72,6	188,1
Europa de vest	1,4	17,2	35,9	53,1	23,4	70,5
Europa de est	0,1	6,9	1,9	8,8	2,8	10,5
România	0,1	4,7	1,2	5,9	1,5	6,7
C.S.I.	4,2	104,6	83,3	187,9	122,1	279,9
Africa	2,2	48,7	71,1	119,8	47,8	154,7
Orientul Mijlociu	5,8	166,4	624,2	790,6	142,2	908,9
Arabia Saudită	1,8	57,6	260,1	317,7	61,3	376,7
Asia / Oceania	2,3	39,3	60,3	99,6	77,2	157,9
Mondial	21,6	629,3	1052,7	1682,0	605,1	2171,3

Rezervele originale, definite ca suma producţiei de ţiţei cumulată, şi rezervele identificate pînă la 1 ianuarie 1990 [7], conţin o pondere mare de ţiţeiuri apreciate ca uşoare (fig. 6[7]), dar se aşteaptă ca, în noile descoperiri, să predomine ţiţeiurile grele [7].

Această tendinţă se constată şi la exploatările actuale din ţara noastră sau din alte ţări. Ţiţeiul extras, de exemplu în S.U.A., este din ce în ce mai greu şi conţine din ce în ce mai mult sulf [15].

Rezervele de ţiţeiuri grele şi bitumuri naturale sînt estimate la acelaşi ordin de mărime cu cele ale ţiţeiurilor convenţionale [25].

Producţia mondială de ţiţei a fost în 1990 de 10,3 mil. m^3/zi [4]. Schimbări mari au avut loc în 1990 datorită invadării Kuweitului de către Irak. Dar, unele ţări OPEC şi în special Arabia Saudită, Emiratele Arabe şi Venezuela au crescut rapid producţia şi au compensat declinul.

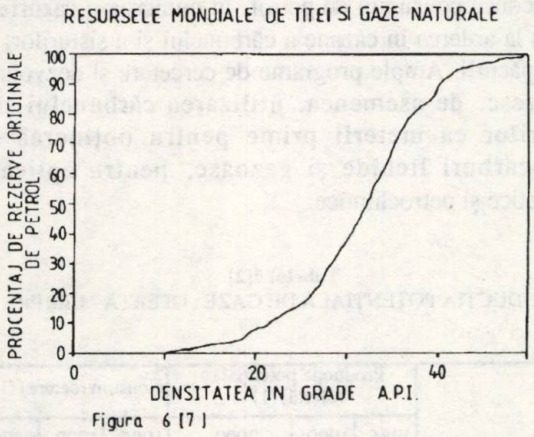


Figura 6 [7]

DISTRIBUTIA DENSITATILOR A.P.I. A REZERVELOR MONDIALE ORIGINALE DE PETROL (DENSITATE A.P.I. = 141,5 / GREUTATE SPECIFICA - 131,5)

În C.S.I. producţia de ţiţei a continuat să scadă şi nivelul actual de 500 mil. nu va fi depăşit în următorii 3-4 ani, a apreciat D-l. Alekperof, ministru adjunct la Ministerul Petrolului [20].

Şi în S.U.A. producţia de ţiţei continuă să scadă în cadrul unei politici guvernamentale stricte de protecţie a mediului şi a resurselor, D-l. Di Bona aprecia că în anul 2 000, S.U.A. va importa între 61 şi 66% din ţiţeiul necesar [21].

Cadenţa creşterii consumului este considerabilă, ţinîndu-se seama că în ultimul deceniu s-a consumat 50% din toată cantitatea de ţiţei extras în decursul dezvoltării producţiei, care datează de prin 1854.

Date recente furnizate de Agenţia Internaţională de Energie (IEA), estimează o creştere anuală a cererii mondiale de ţiţei, pînă în anul 2 005, de 1,7% [23]. Ca şi repartiţia pe ţări a producţiei şi a rezervelor de ţiţei şi în aceea a consumului se constată discrepanţe considerabile. Astfel, în timp ce pe plan mondial consumul mediu anual pe locuitor este circa 0,75 t, în ţările dezvoltate ajunge la aproximativ 2 t, pentru ca în S.U.A. să fie mai mare de 3,5 t.

Rezervele, producţia şi consumul mondial de gaze naturale

Rezervele de gaze naturale sînt distribuite geografic, similar cu cele de ţiţei.

Masters şi alţii [7] au prezentat această repartiţie geografică a rezervelor cunoscute de gaze naturale, a producţiei cumulate la 1 ianuarie 1990 şi a resurselor nedescoperite (tabelul 5[7]).

Tabelul 5[7]

ESTIMĂRI MONDIALE DE REZERVE IDENTIFICATE ŞI RESURSE NEDESCOPERITE DE GAZE NATURALE ÎN TRILIOANE PICIOARE CUBICE (10^{12}) (1 m^3 = 35,3 picioare cubice) ŞI REZERVE IDENTIFICATE ŞI RESURSE NEDESCOPERITE DE GAZE NATURALE LICHEFIATE ÎN MILIARDE BARILI (10^9) (1 m^3 = 6,29 barili)

	Producţie de gaze 1989	Producţie cumulată 1/1/90	Rezerve identificate 1/1/90	Rezerve originale	Resurse de gaze nedescoperite 1/1/90	Rezerve finale (valori medii)	Rezerve GNL	Resurse nedescoperite GNL
America de Nord	24,0	850,5	466,2	1316,7	958,2	2133,4	18,1	34,1
America de Sud	2,3	38,7	178,6	217,3	347,3	471,3	6,3	10,9
Europa de vest	6,7	127,1	203,6	330,7	283,0	556,4	3,1	4,2
Europa de est	1,8	48,6	15,0	63,6	39,7	93,0	0,2	0,6
România	1,3	29,8	3,4	33,2	16,9	45,2	0,1	0,3
C.S.I.	26,1	358,3	1550,0	1908,3	1582,1	3135,3	23,3	23,7
Orientul Mijlociu	2,8	57,5	1479,2	1536,7	1125,3	2480,1	22,2	16,9
Arabia Saudită	0,9	14,0	174,4	198,4	360,0	498,9	2,8	5,4
Asia / Oceania	4,6	81,4	345,7	427,1	608,6	913,4	5,2	9,1
Mondial	71,0	1594,6	4499,8	6094,4	5374,6	10511,7	82,2	106,0

Orientul Mijlociu, Comunitatea Statelor Independente şi America de Nord deţin 76% din rezervele mondiale de gaze şi 70% din resursele nedescoperite [7, 14, 16, 17], (fig. 7[7]).

Raportul dintre rezervele totale şi producţie R/P, variază între 12/1 în America de Nord şi 280/1 în Orientul Mijlociu şi Apropiat (tabelul 6[2]). Se constată şi o diferenţă regională dintre producţie şi consum (tabelul 7[2]).

La fel ca şi în cazul ţiţeiului, ţările OPEC au rezerve uriaşe. Dl Subroto arată că 13 ţări OPEC deţin 68% din resursele rămase de gaze şi comercializează 18% din gazele distribuite în lume [13].

Partea gazului natural în sursele mondiale de energie este în momentul actual de 21%, cu variaţii de la o ţară la ţară.

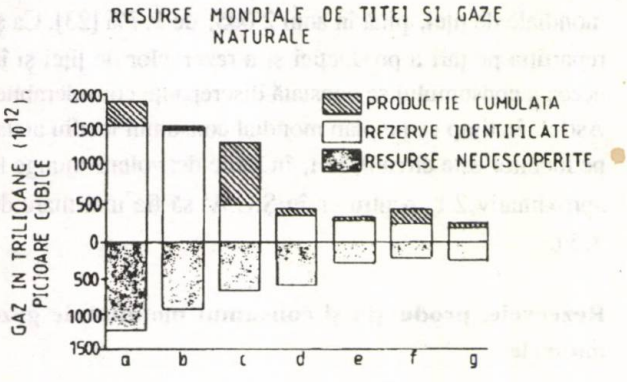


Figura 7 [7]

DISTRIBUTIA GEOGRAFICA A REZERVELOR IDENTIFICATE SI A PRODUCTIEI CUMULATE DE GAZ NATURAL IN IANUARIE 1990.
UNITATI - 10^{12} PICIOARE CUBICE
(1 M^3 = 35,3 PICIOARE CUBICE)

a. C.S.I.
b. ORIENTUL MIJLOCIU
c. AMERICA DE NORD
d. ORIENTUL INDEPARTAT
e. AFRICA
f. EUROPA
g. AMERICA DE SUD

Tabelul 6[2]
RAPORTUL ÎNTRE VOLUMUL TOTAL DE GAZE DIN REZERVELE EXISTENTE ŞI PRODUCŢIA DIN ULTIMUL AN

Regiunea	Valoarea raportului
America de Nord	12,0
America Latină	63,5
Europa de vest	26,5
Africa	77,0
Orientul Apropiat şi Mijlociu	280,0
Alte regiuni din est (exclusiv C.S.I. şi Australia)	68,0
C.S.I.	64 - 55

Ponderea cea mai mare în balanţa de energie o au gazele din America de Nord cu toate că aceasta a scăzut de la 33% în 1970, la 24% în 1990. În Europa de vest, ponderea în aceeaşi perioadă a crescut de la 7-17%. Media mondială care a evoluat de la 19-21% în perioada 1970-1990, va avea o tendinţă uşoară de scădere la 19% la nivelul anului 2 020 [2].

Distribuţia gazelor naturale, pe tipuri de utilizări, în lume, a fost, în a doua parte a anilor '80, următoarea [2]:
- în industrie ca producător de energie - 30%;
- materie primă pentru industria chimică - 6%;
- utilizări domestice şi în agricultură - 25%;
- generare de energie electrică - 24%
- alte utilizări - 15%.

Cărbunele şi sisturile

O contribuţie importantă, la satisfacerea nevoilor de energie, o va avea, probabil, combustibilii fosili (cărbunele, şisturile şi nisipurile bituminoase). În efortul de a reduce consumul de petrol, în numeroase cazuri s-a recurs la arderea în cazane a cărbunelui şi a şisturilor, în locul păcurii. Ample programe de cercetare şi dezvoltare urmăresc, de asemenea, utilizarea cărbunelui şi a şisturilor ca meterii prime pentru obţinerea de hidrocarburi lichide şi gazoase, pentru aplicaţii energetice şi petrochimice.

Tabelul 7[2]
PRODUCŢIA POTENŢIALĂ DE GAZE : OFERTĂ - CERERE

	Producţie potenţială (ofertă) (1)				Consum (cerere) (1)		
	1986	1990	2000		1986	1990	2000
	actual	I	I	II	actual	I	I
America de Nord	537	576	536	615	541	590	636
Europa de vest	181	186	211	228	224	246	273
Japonia, Australia şi Noua Zeelandă	20	30	36	38	57	66	79
Total	738	792	783	881	822	902	988
America Latină	77	87	120	182	76	90	120
Africa	56	84	116	130	22	30	56
Orientul Apropiat şi Mijlociu	74	83	145	170	49	63	109
Alte regiuni din est	112	157	210	213	66	101	153
Ţări dezvoltate	319	411	591	695	213	284	439
Europa de est (C.S.I.)	721	870	1072	1072	677	816	1013
Total	1778	2073	2446	2648	1712	2002	2440

(1) - Gazul netradiţional nu este luat în calcul, producţia potenţială în lume în anul 2ooo este evaluată la 73 - 109 miliarde metri cubi (în 1986 - 12 mrd m^3) în principal utilizaţi în America de Nord
I - Dezvoltarea moderată în industria gazelor
II - Dezvoltarea accelerată în industria gazelor

Rezervele mondiale de cărbune au fost estimate la nivelul anului 1990 la 853 mrd. t cărbune echivalent [4], din care 618 mrd. t cărbune dur (antracit) şi 133 mrd. t lignit exprimat în cărbune echivalent. Trei ţări: China, S.U.A şi C.S.I. deţin peste 60% din aceste rezerve (fig. 8[4]).

Producţia mondială de cărbune antracit a fost în 1990 de 3,43 mrd. t (fig. 9[4]). Din 1980 pînă în 1990, producţia a crescut cu 700 mil. t reprezentînd 25%. Această creştere s-a realizat practic în două ţări: China şi S.U.A. (au realizat 77% din creşterea mondială).

În 1990, consumul de antracit a fost 3,43 mrd. t (fig. 10[4]). Din acesta 3,04 mrd. t reprezentînd 89% a fost consumat local.

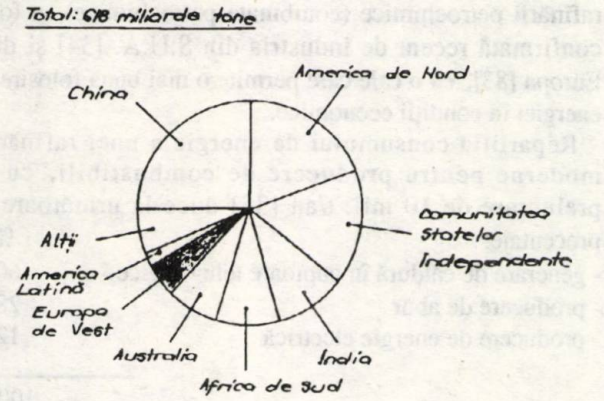


Figura 8[4] REZERVE ECONOMICE DESCOPERITE DE CĂRBUNE DUR, 1990

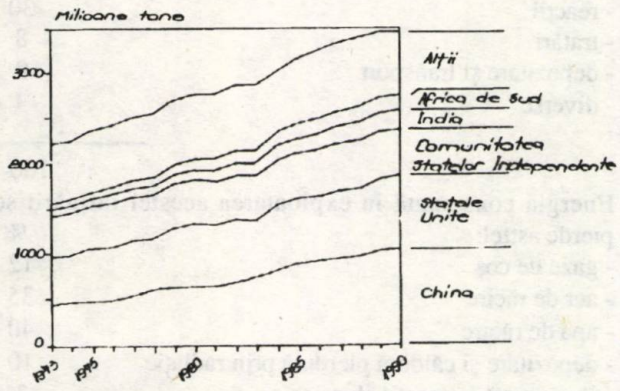


Figura 9[4] PRODUCŢIA DE CĂRBUNE

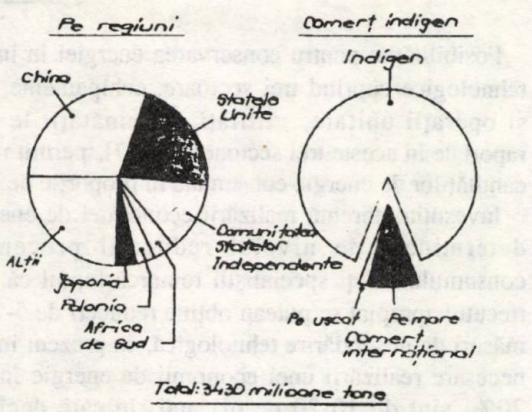


Figura 10[4] CONSUMUL MONDIAL DE CĂRBUNE DUR, 1990

Arderea directă a cărbunelui, deşi ridica probleme de control al combustiei, de transport şi de evitare a poluării, reprezintă în prezent soluţia care implică cele mai reduse investiţii. În ultimii 10 ani, schimbările în consumul de cărbune dur au fost influenţate de utilizările în generarea de energie în termocentrale şi de folosirea în industria metalurgică. În prezent 47% din energia electrică produsă în lume are la bază cărbunele.

Pentru obţinerea hidrocarburilor gazoase şi lichide există mai multe opţiuni, din care două polarizează efortul prezent, şi anume:

- gazificare termică prin reacţie cu vapori de apă şi cu oxigen sau aer, la presiune atmosferică scăzută, sau la presiune ridicată. Aceste procedee conduc la generarea gazului de sinteză, din care printr-un procedeu Fischer-Tropsh se obţin produse lichide;
- hidrogenerarea directă a cărbunelui pentru obţinerea de hidrocarburi, la presiuni ridicate, prin procese de tipul Bergius-Pier.

Tehnologia de obţinere a hidrocarburilor prin lichefierea cărbunelui este încă susceptibilă perfecţionării, pentru a se putea concura produsele din ţiţei în condiţii competitive de preţ. Se fac eforturi, lucrîndu-se pe instalaţii pilot pentru ca preţul petrolului echivalent să ajungă în următorii 5-10 ani la 30 dolari/baril [22].

Rezervele mondiale de şisturi bituminoase sînt estimate la 400 mrd. t, iar nisipurile petroliere conţin, după ultimele date, 635 mil. m^3 ţiţei echivalent [24].

Cele mai mari rezerve sînt situate în Alberta-Canada şi Orinco-Venezuela şi reprezintă 3/4 din rezervele mondiale.

La congres a fost prezentată experienţa Canadei în exploatarea nisipurilor petroliere [26].

Investiţiile necesare pentru exploatare au fost impresionante şi sînt susţinute financiar de guvernul canadian [24, 41].

Sînt folosite două metode de recuperare a bitumurilor din nisipurile bituminoase: *exploatare minieră* la suprafaţă, urmată de extracţie şi *recuperare „în situ"* [24, 27, 29].

Tehnologiile, studiate recent în Canada şi experimentate pe instalaţii pilot în regiunea Alberta [24], permit producerea bitumului cu un preţ de cost de 11-13 dolari/baril [40].

S-au dezvoltat tehnici de transformare a bitumurilor în ţiţeiuri sintetice, folosindu-se fie procese termice (cracare termică, cocsare, rupere de viscozitate), fie procese de hidrocracare [24].

Se urmăreşte ca ţiţeiurile sintetice să aibă caracteristici comparabile cu ţiţeiurile convenţionale, pentru a putea fi prelucrate în rafinăriile existente.

Investiţia totală pentru noile procese de conversie (proiect OSLO-Canada), se cifrează la 182 000-200 000 dolari (preţuri 1991) pentru fiecare metru cub de ţiţei sintetic [26].

Transportul ţiţeiurilor grele şi al bitumurilor naturale a ridicat probleme deosebite, care însă au fost soluţionate cu brio, s-a raportat, în Venezuela [30] şi Canada [26].

Unele probleme privind sursele alternative de energie şi carburanţi

Discuţiile purtate la congres au scos, încă odată, în evidenţă rolul hotărîtor al combustibililor fosili (ţiţei, gaze, cărbune), în asigurarea energeticii mondiale [1, 4, 6, 16, 21, 28].

Ponderea altor surse este limitată. Energia hidraulică deţine 7% din totalul energiei produse [28], iar energia nucleară nu şi-a revenit din şocul Cernobîl.

Participarea surselor neconvenţionale la acoperirea necesarului de energie s-a apreciat ca un deziderat greu de atins. De exemplu: celulele solare, capabile să genereze o cantitate de energie echivalentă cu 17 000 barili de ţiţei (1% din consumul zilnic al S.U.A.) ar ocupa o suprafaţă de 700 km^2, cam atît cît care acum oraşul Buenos Aires [28].

Folosirea centralelor electrice eoliene nu generează optimism, deoarece 4 000 de generatoare eoliene vor ocupa o suprafaţă de 25 km^2 pentru a produce aceeaşi cantitate de energie ca un puţ petrolier de 1 800 barili/zi (experienţe din zona Los Angeles-California) [28].

Referitor la folosirea etanolului, ca substituent al benzinei, s-a apreciat că el poate fi competitiv la un preţ al ţiţeiului de peste 100 dolari pe baril [21]. Această remarcă a fost întărită şi de alte date prezentate, arătîndu-se că pentru asigurarea etanolului necesar unui autoturism sînt necesare două hectare de teren, suprafaţă care poate hrăni pe timp de un an patru persoane [28].

Metanolul continuă să fie considerat un atractiv combustibil alternativ [31, 3, 2, 33]. În prezent metanolul se produce din unele cantităţi în surplus de gaze naturale sau din cărbune. Dar, se poate obţine şi din gazele sintetice provenite din conversia reziduurilor grele de rafinărie sau din biomase.

Creşterea ponderii surselor neconvenţionale de energie şi a combustibililor alternativi este îngreunată de preţul actual al ţiţeiului. De efect, printre petrolişti, a fost următorul exemplu al Dlui Stegemeier [28]: un baril de ţiţei se vinde astăzi cu 21 dolari, unul de benzină cu 44 dolari, dar un baril de Coca-Cola cu 100 dolari şi un volum egal de cafea, la marile hoteluri, cu peste 1000 dolari.

Menţinerea şi creşterea producţiei de ţiţei şi utilizarea cărbunelui şi a şisturilor pentru producţia de hidrocarburi sînt asociate cu investiţii şi costuri de producţie considerabile.

Condiţiile din ce în ce mai grele de producţie, datorate forajului mai adînc în sol şi în apă, în regiuni îndepărtate şi vitrege (arctice, deşerturi), cu depozitare şi transport scumpe, cu costuri mari pentru protecţia mediului ambiant, vor mări continuu costul de producţie al ţiţeiului.

Tocmai această tendinţă de scumpire a producţiei ţiţeiului justifică continuarea eforturilor de cercetare şi producţie pentru introducerea a noi surse neconvenţionale de energie şi a unor combustibili alternativi pe de o parte, iar pe de altă parte, justifică eforturile de introducere a cărbunelui şi a şisturilor în circuitul de producţie şi consum.

Conservarea energiei

Energia economisită în procese modernizate şi prin exploatare eficientă constituie cea mai accesibilă, mai directă şi aproape întotdeauna, cea mai ieftină sursă de energie.

În general rafinăriile şi combinatele petrochimice sînt mari consumatoare de energie. Datorită acestor consumuri, autorii propun chiar construirea, în apropiere, a unor reactoare nucleare [42].

Experienţa românească, privind realizarea unor rafinării petrochimice (combinate petrochimice), a fost confirmată recent de industria din S.U.A. [34] şi din Europa [83], ca o cale care permite o mai bună folosire a energiei în condiţii economice.

Repartiţia consumului de energie a unei rafinării moderne pentru producere de combustibili, cu o prelucrare de 10 mil. t/an [35] duce la următoarele procentaje:

	%
- generare de căldură în cuptoare tehnologice	60
- producere de abur	28
- producere de energie electrică	12
	100

Pe procese:	%
- distilare şi extracţie	50
- reacţii	30
- tratări	8
- depozitare şi transport	9
- diverse	3
	100

Energia consumată în exploatarea acestei rafinării se pierde astfel:

	%
- gaze de coş	12
- aer de răcire	35
- apa de răcire	40
- depozitare şi căldură pierdută prin radiaţie	10
- consumată în reacţii chimice	3
	100

Posibilităţile pentru conservarea energiei în instalaţiile tehnologice cuprind trei sectoare: echipamente, procese şi operaţii unitare, utilităţi. Îmbunătăţirile majore, raportate în aceste trei sectoare [36, 37], permit reducerea cantităţilor de energie consumată în proporţie de 10-20%.

Investiţia aferentă realizării economiei de energie este determinată de nivelul reducerii procentuale a consumului. Toţi specialiştii remarcă faptul că, dacă în trecutul apropiat se puteau obţine reduceri de 5-10% prin măsuri de gospodărire tehnologică, în prezent investiţiile necesare realizării unei economii de energie între 10 şi 20%, sînt de 10-20 de ori mai ridicate decît acelea necesare unui nivel de 5-10%.

Din modurile de conservare a energiei s-au examinat acelea referitoare la combustibilii de motoare, la lubrifianţi şi îndeosebi la prelucrarea fracţiunilor grele, cu implicaţiile lor de poluare.

Noua concepţie, în ceea ce priveşte proiectarea noilor rafinării, tinde spre introducerea procedeelor, care măresc ponderea fracţiunilor uşoare de benzină, petrol şi motorină, în detrimentul fracţiunilor grele [43]. Totodată, rafinăriile sînt concepute şi pentru a furniza materii prime pentru petrochimie [44] (30% din benzenul produs în lume, 75% din toluen şi 85% din xileni provin din rafinării).

Schema unei rafinării moderne, cu mare flexibilitate în producerea de benzină şi motorină, a fost prezentată la congres (fig. 11[43]).

S-a expus, de asemenea, un caz care a urmărit maximalizarea producţiei de benzină într-o rafinărie cu profil european. Pornindu-se de la ţiţei Arabian uşor se preconizează obţinerea a 45,3% volum benzină neetilată cu cifra octanică (R+M)/2 de 90 [45].

În cazul unei rafinării tipic nord-americane aceeaşi firmă raportase anterior realizarea din produsele lichide obţinute a 57,7% benzină şi 33% motorină [46].

Severitatea conversiei în produsele dorite este determinată în primul rînd de costurile conversiei (investiţii, costuri de operare şi pentru hidrogenul necesar [43]).

Şi în următorii ani benzina şi motorina îşi vor menţine rolul dominant de combustibil de motoare.

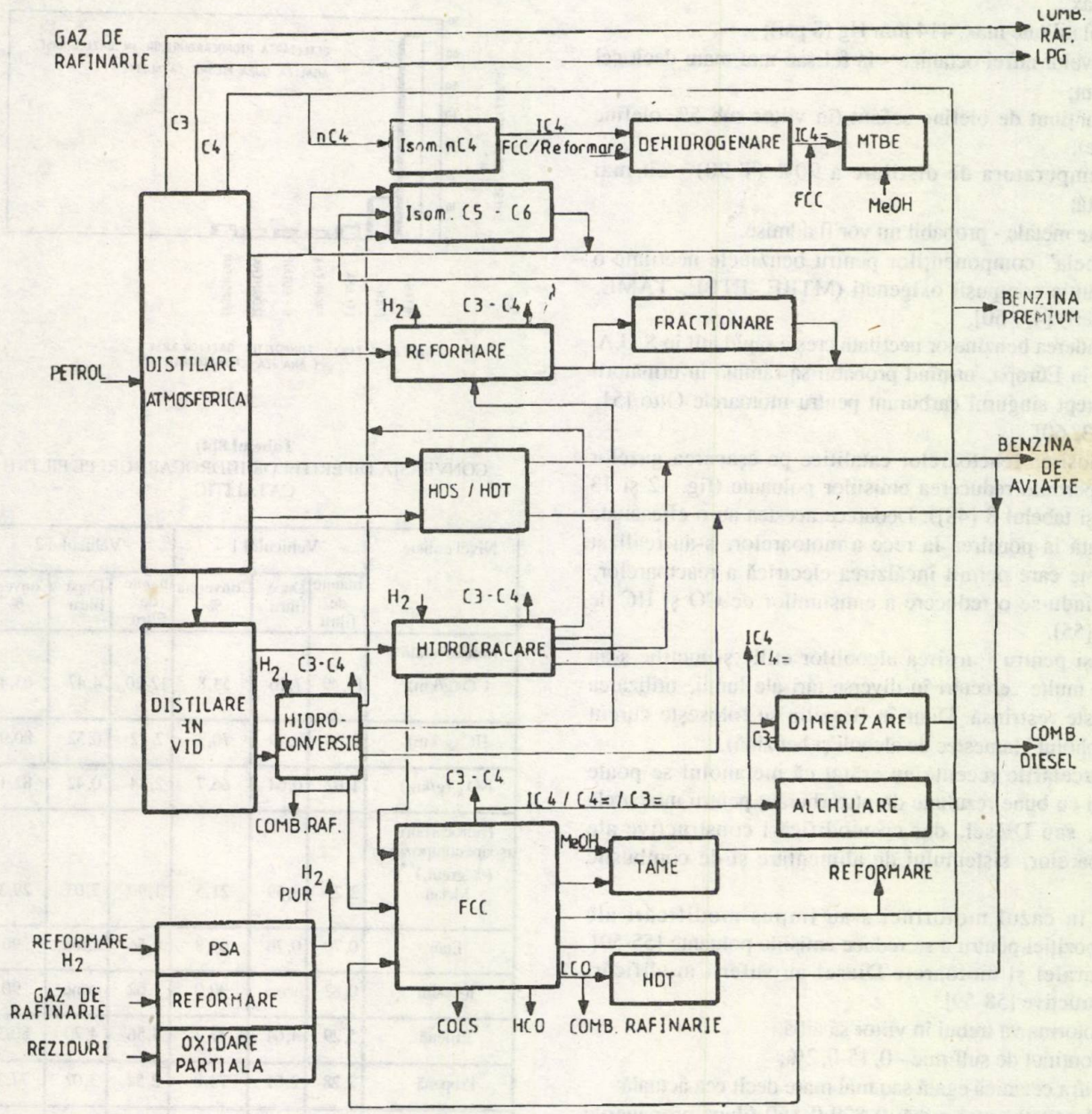


Figura 11 [43] CONFIGURATIA PROCESULUI DE RAFINARE
(HIDROCONVERSIA IN VID A REZIDUURILOR, FLEXIBILITATE IN PRODUCEREA BENZINEI SI MOTORINEI)

Atît combustibilii, cît şi motoarele vor fi supuse unor permanente îmbunătăţiri, urmărindu-se reducerea poluării şi creşterea eficienţei energetice.

Restricţiile impuse de măsurile pentru prevenirea poluării mediului datorită emisiilor de NO_X, CO, SO_X, HC, particule, au impus modificări ale compoziţiei benzinelor [43, 47, 48].

Conform reglementărilor în curs de negociere, prevăzute în CLEAN AIR-ACT (secţiunea 211-K)-S.U.A. benzinele vor trebui să îndeplinească următoarele condiţii [49]:

- benzen sub 1% vol.;
- aromatice max. 25% vol.;
- compuşi cu Pb, lipsă;
- compuşi oxigenaţi exprimaţi în conţinut de oxigen - 2% max.;
- volatilitate max. 414 mm Hg (8 psi);
- nivelul cifrei octanice - la fel sau mai mare decît cel existent;
- conţinut de olefine scăzut (în viitor sub 5% olefine uşoare);
- temperatura de distilare a 90% (T 90) - cît mai scăzută;
- alte metale - probabil nu vor fi admise.

"Cheia" componenţilor pentru benzinele neetilate o constituie compuşii oxigenaţi (MTBE, ETBE, TAME, alţi eteri) [49, 50].

Ponderea benzinelor neetilate creşte rapid atît în S.U.A. cît şi în Europa, urmînd probabil să rămînă în următorii ani drept singurul carburant pentru motoarele Otto [51, 52, 53, 60].

Folosirea reactoarelor catalitice pe eşaparea gazelor arse permite reducerea emisiilor poluante (fig. 12 şi 13 [48] şi tabelul 8 [48]). Deoarece acestea au o eficacitate scăzută la pornirea la rece a motoarelor, s-au realizat sisteme care permit încălzirea electrică a reactoarelor, obţinîndu-se o reducere a emisiunilor de CO şi HC de 50% [55].

Deşi pentru folosirea alcoolilor etilic şi metilic s-au făcut multe cercetări în diverse ţări ale lumii, utilizarea lor este restrînsă. Doar în Brazilia se foloseşte curent "gasoholul" (amestec de alcooli şi benzină).

Cercetările recente au arătat că metanolul se poate folosi cu bune rezultate drept carburant pentru motoarele Otto, sau Diesel, dar cu modificări constructive ale motoarelor, sistemului de alimentare şi de combustie [32].

Şi în cazul motorinei s-au impus modificări ale compoziţiei pentru a se reduce emisiile poluante [55-59]. În paralel şi motoarele Diesel au suferit modificări constructive [58-59].

Motorina va trebui în viitor să aibă:

- conţinut de sulf mic - 0,15-0,2%;
- cifra cetanică egală sau mai mare decît cea actuală;
- densitatea mai mică: 0,820-0,860 (după propunerile de standardizare din Piaţa Comună);
- curba de distilare mai restrînsă cu reducerea T90 şi a finalului;

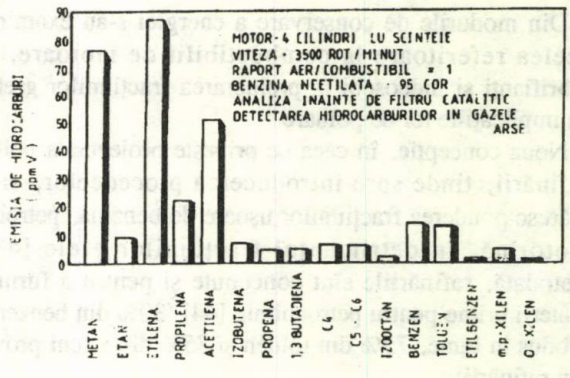


Figura 12 [48] COMPOZITIA GAZELOR ARSE (ANALIZA CROMATOGRAFICA)

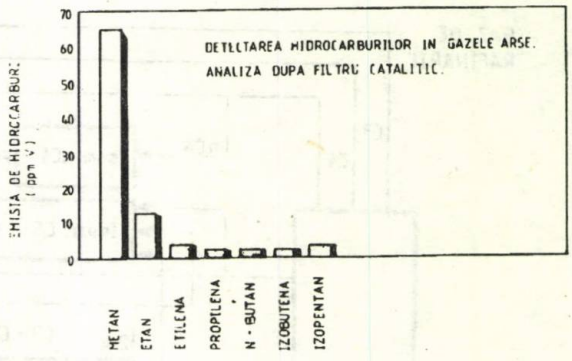


Figura 13 [48] COMPOZITIA GAZELOR ARSE (ANALIZA CROMATOGRAFICA)

Tabelul 8[4]
CONVERSIA DIFERITELOR HIDROCARBURI PE FILTRU CATALITIC

Nivel emisie	Vehiculul 1			Vehiculul 2		
	Inainte de filtru	După filtru	Conversia %	nainte de filtru	După filtru	Conversia %
Emisie totală CO (g/km)	15,49	7,16	53,8	12,20	4,47	63,4
HC (g/km)	2,66	0,79	70,3	2,72	0,52	80,9
NO_x (g/km)	1,92	0,64	66,7	2,34	0,42	82,1
Hidrocarburi uşoare compoziţie (% greut.)**						
Metan	3,25	8,59	21,5	1,90	7,03	29,3
Etan	0,70	0,76	67,8	0,56	urme	90
n-butan	0,82	urme	90,0	1,62	urme	90
Etilenă	5,29	4,04	77,2	4,56	4,70	80,3
Propenă	2,28	2,01	73,8	2,54	3,02	77,3
Acetilenă	1,85	2,08	66,6	1,45	urme	

** Conţinutul hidrocarburilor uşoare din totalul hidrocarburilor existente în gazele eşapate

- conţinutul de aromatice (policiclice) probabil că va fi limitat;
- se prevede introducerea de aditivi pentru sistemele de alimentare şi carburaţie.

Utilizarea motoarelor Diesel, atît pentru autoturisme cît şi pentru autovehicule grele - se prevede să se extindă în următorii ani, în special, datorită randamentelor energetice superioare [57, 60].

Limitele impuse emisiilor poluante sînt posibil de îndeplinit la aceste motoare, prin folosirea combustibililor cu un conţinut mic de sulf împreună cu realizarea unor consumuri mai mici de uleiuri în motoarele recent proiectate (fig. 14[61]).

Materialele ceramice utilizate recent în construcţia motoarelor Otto sau Diesel permit folosirea mai eficientă, din punct de vedere energetic, al carburanţilor [62].

Procesele realizate în construcţia motoarelor şi a formei aerodinamice a autoturismelor coroborate cu îmbunătăţirile din domeniul carburanţilor şi uleiurilor au permis ca din 1978 şi pînă în prezent să se dubleze distanţa parcursă de un autoturism, în S.U.A., cu aceeaşi cantitate de combustibil (de la 6 la 12 km)[28].

În domeniul fabricării lubrifianţilor, se tinde spre creşterea randamentului în vederea economisirii de ţiţei şi măririi vieţii utile a lubrifianţilor şi regenerarea uleiurilor uzate [61, 63], pentru reducerea consumului.

În una din lucrări [64], s-a prezentat rolul deosebit pe care îl are hidrocracarea în realizarea uleiurilor multigrade cu I.V. foarte ridicat şi o volatilitate mică. Transformările pe care le suferă clasele de hidrocarburi, conţinute în materiile prime supuse procesului de hidrocracare, i-au determinat pe autorii lucrării să aprecieze că uleiurile hidrocracate sînt uleiuri sintetice.

Uleiurile au un rol mic, dar semnificativ, în reducerea pierderilor de energie cauzate de fricţiunea pieselor motorului.

Aşa cum se arată în figura 15[61] sînt economisite unul sau două procente de combustibil prin folosirea uleiurilor adecvate şi multe motoare moderne sînt proiectate pentru a opera cu aceste uleiuri.

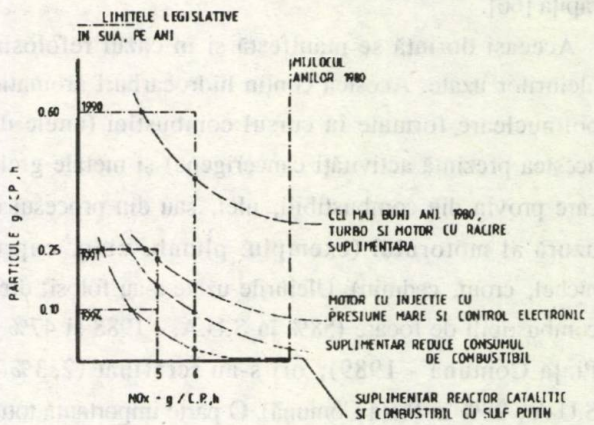


Figura 14 [61]
PROIECTAREA MOTOARELOR / CONDITII DE OPERARE

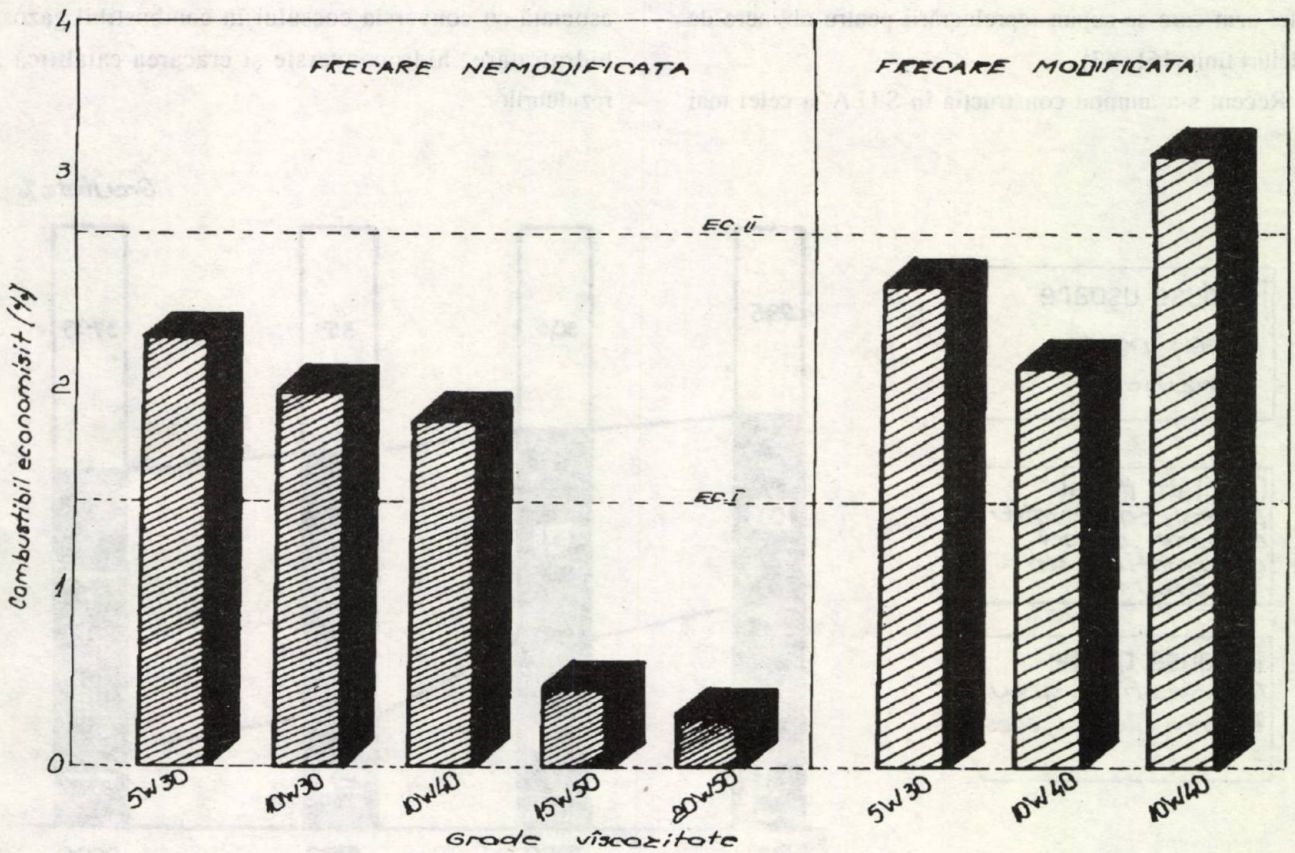


Figura 15 [61] ULEIURILE POT CONTRIBUI LA ECONOMIA DE COMBUSTIBIL, EXEMPLE MĂSURATE PRIN TESTAREA MOTORULUI DUPĂ ASTM - S VI

Uleiurile care "economisesc" combustibilii sînt clasificate ca "FEO" (Fuel Economy Oils) de API (SAE J 1423 mai 1988) şi poartă o etichetă specială (Energy conserving) [65].

Dorinţa de a reduce dependenţa de ţiţei se găseşte şi în domeniul fabricării uleiurilor. În acest sens s-au prezentat realizările de uleiuri vegetale (definite ca uleiuri "biodegradabile" şi apărătoare ale biosferei), realizate în Austria şi care sînt bazate în proporţie de 99% pe ulei de rapiţă [66].

Aceeaşi dorinţă se manifestă şi în cazul refolosirii uleiurilor uzate. Acestea conţin hidrocarburi aromatice polinucleare formate în cursul combustiei (unele din acestea prezintă activităţi cancerigene) şi metale grele, care provin din combustibili, ulei, sau din procesul de uzură al motorului (exemplu: plumb, zinc, cupru, nichel, crom, cadmiu). Uleiurile uzate s-au folosit drept combustibili de focare (58% în S.U.A. - 1988 şi 47% în Piaţa Comună - 1989), ori s-au rerafinat (2,3% în S.U.A., 28% în Piaţa Comună). O parte importantă totuşi s-a pierdut, constituind un pericol ecologic (19,2% în S.U.A., 25% în Piaţa Comună) [61,63].

Tendinţa actuală este aceea de creştere a cantităţilor de ulei uzat care se supun reprelucrării pentru obţinere de uleiuri finite [61, 63].

Recent s-a anunţat construcţia în S.U.A. a celei mai mari capacităţi de reprelucrare din lume (300 000 t/an) [67].

O măsură importantă de conservare a petrolului o constituie înlocuirea combustibililor industriali petrolieri, a păcurei, prin cărbune şi prin şisturi bituminoase. Această tendinţă se va reflecta în cererea de produse petroliere (fig. 16 [43]).

Obiectul prioritar îl constituie marii consumatori de energie termică, în primul rînd centralele termoelectrice.

Prin această soluţie se tinde la reducerea producţiei de fracţiuni reziduale din petrol.

S-au studiat variante ale proceselor şi sistemelor care conduc la reducerea în trepte a producţiei de reziduuri, pînă la eliminarea lor completă [68-73, 76].

Cea mai convenabilă soluţie constă în reducerea produselor reziduale pînă la concurenţă a nevoilor proprii de combustibil tehnologic al combinatelor (6-10% faţă de ţiţei).

Aceste procese sînt strîns legate de reducerea conţinutului de sulf şi prin aceasta asigurînd totodată şi controlul poluării [31].

Schemele de prelucrare combină procese de: cracare termică, rupere de viscozitate, cocsare, ca atare sau asociată cu conversia cocsului în combustibil gazos, hidrotratare, hidroconversie şi cracarea catalitică a reziduurilor.

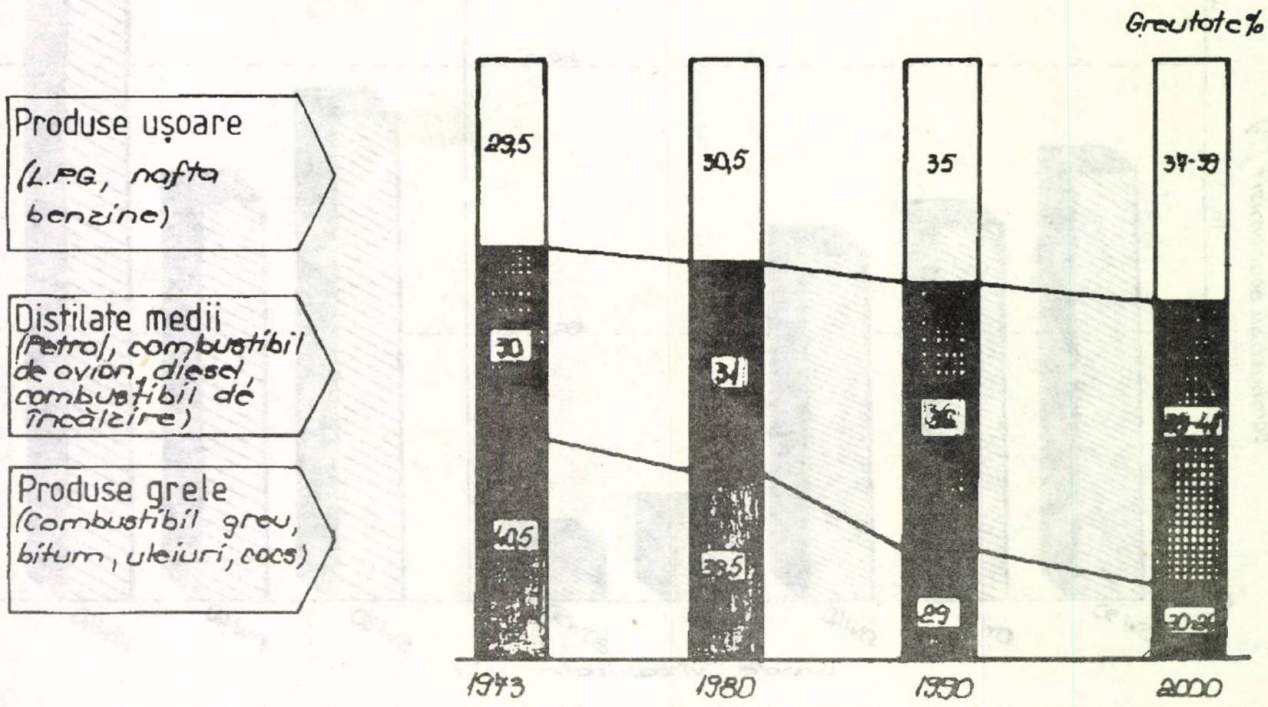


Figura 16 [43] EVOLUTIA STRUCTURII CERERII MONDIALE DE PETROL

Evoluţia cea mai spectaculoasă a avut-o în ultimul timp hidroconversia-hidrocracarea (fig. 17 [72]).

Costurile mari de investiţii (din cauza consumului mare de hidrogen şi a presiunii ridicate necesare instalaţiei de hidrocracare), cît şi faptul că unele procese nu sînt încă bine puse la punct, au limitat aplicarea lor.

Introducerea pe scară largă a folosirii calculatoarelor atît în exploatarea, cît şi în gestionarea rafinăriilor şi combinatelor petrochimice, va permite optimizarea folosirii energiei, obţinerea unor produse cu o calitate constant superioară în condiţiile maximalizării beneficiilor [80, 81, 84].

Energia, petrolul şi protecţia mediului

Toţi specialiştii prezenţi la cel de-al 13-lea Congres Mondial al Petrolului au fost de acord cu faptul că problemele ecologice, de protecţie a mediului, vor schimba faţa industriei petroliere în următorii ani.

Dl. Noguchi a punctat [74] rolul hotărîtor al industriei hidrocarburilor în controlul emisiilor în atmosferă, al folosirii mai raţionale a resurselor energetice şi în realizarea unor echipamente care să permită o reducere drastică a poluanţilor.

Degajările mari de bioxid de carbon (în urma arderii combustibililor fosili (ţiţei, gaze, cărbune, şisturi bituminoase), vor accentua efectul de "seră" şi vor duce la încălzirea globală a atmosferei. Se estimează o dublare a nivelului de bioxid de carbon în atmosferă, pînă în anul 2 010, ceea ce va duce la creşterea nivelului oceanului planetar cu 0,3-1,1 m [74].

Deşi grave, [75], problemele de protecţia mediului trebuie discutate în strictă corelaţie cu evoluţia numerică a populaţiei globului (6 mrd. în anul 2 000, 8 mrd. în anul 2 025 [6], cu energia folosită [82] şi costurile de investiţii [21]. Unele surse apreciază că la fiecare nou proiect din industria energetică, protecţia mediului consumă aproape 20% din valoarea investiţiei [53].

Retehnologizarea unei rafinării europene de 6 mil. t/an, pentru a o face capabilă să funcţioneze în conformitate cu standardele actuale de protecţie a mediului şi în acelaşi timp să producă combustibili "reformulaţi", se apreciază la o valoare de 500 mil. dolari [77].

Costurile tot mai mari impuse de măsurile de protecţia mediului au făcut să se vorbească de "extremismul" măsurilor [73, 79], iar preşedintele API, Dl. Di Bona, făcîndu-se parcă ecoul acestora, vorbea la Congres de "regulamente rigide" impuse în Statele Unite şi în alte ţări [21].

Pentru a soluţiona unele din problemele de protecţia mediului ambiant, Statele Unite şi-au propus creşterea randamentelor în folosirea energiei cu 20% pînă în anul 2 000 şi cu 40% pînă în 2 010, în paralel cu creşterea participării energiei regenerabile de la 8% în prezent, la 14% în 2 010 [29].

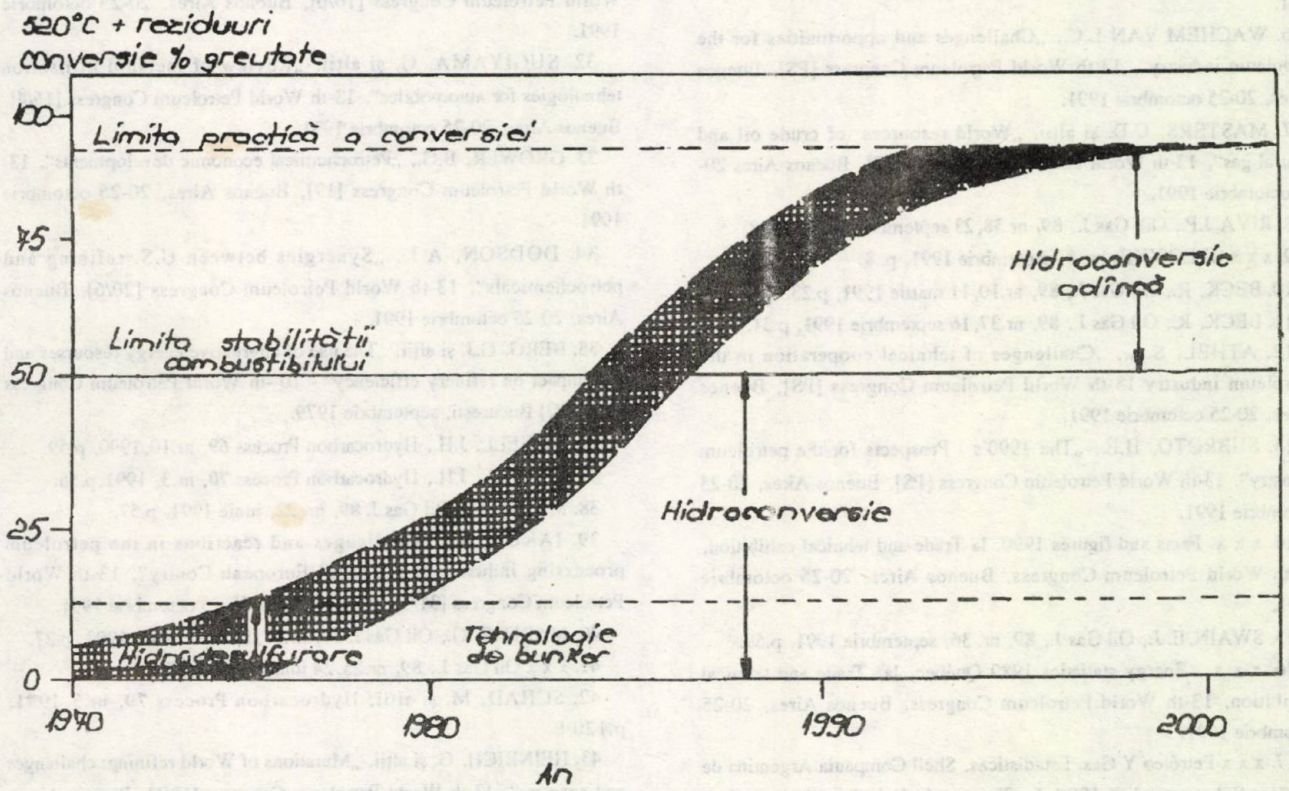


Figura 17[72] CURBA S - PENTRU DESFĂSURAREA HIDROPROCESELOR REZIDUURILOR

Concluzii

Cel de-al 13-lea Congres Mondial al Petrolului a prezentat liniile de forţă ale industriei petroliere mondiale, încercarea acesteia ca prin tehnologie şi cooperare să asigure o protecţie mai bună a mediului înconjurător, răspunzînd cerinţelor pieţii mondiale cu noi produse cu specificaţii superioare.

Datele prezentate la Congres ne-au întărit convingerea că industria petrochimică românească este capabilă ca prin retehnologizare să răspundă cerinţelor impuse de evoluţiile actuale.

Pentru a asigura progresul, omenirea va parcurge o perioadă de efort tehnologic şi economic fără precedent, în care cercetarea şi dezvoltarea, inventivitatea şi hărnicia, potenţate printr-o organizare şi colaborare pe scară mondială, vor juca un rol hotărîtor.

Bibliografie

1. MAI, L.K.: 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires Herald-Petrotecnia, nr.2, 21 octombrie 1991, p.1.

2. KRYLOV, N şi alţii, „Natural gas: Problems of reserves recognition and deliverability", 13-th World Petroleum Congress [21], Buenos Aires 20-25 octombrie 1991.

3. x x x Petroleum statistics 1991, Institute of petroleum, Londra, la Trade and tehnical exhibition, 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires 20-25 octombrie 1991.

4. x x x Energy in profile The Shell briefing service, nr. 3, 1991, la Trade and tehnical exhibition, 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires 20-25 octombrie 1991.

5. KOHLMORGEN, T., Oil Gas J, **89**, nr.42, 21 octombrie 1991, p.61.

6. WACHEM VAN L.C., „Challenges and opportunities for the petroleum industry", 13 th World Petroleum Congress [PS], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

7. MASTERS, C.D. şi alţii, „World resources of crude oil and natural gas", 13-th World Petroleum Congress [25], Buenos Aires 20-25 octombrie 1991.

8. RIVA, J.P., Oil Gas J., **89**, nr.38, 23 septembrie 1991, p. 62.

9. x x x OPEC XXII, nr. 8, septembrie 1991, p. 8.

10. BECK, R., Oil Gas J., **89**, nr.10, 11 martie 1991, p.23.

11. BECK, R., Oil Gas J., **89**, nr.37, 16 septembrie 1991, p.31.

12. ATHEL, S.A., „Challenges of tehnical cooperation in the petroleum industry 13-th World Petroleum Congress [PS], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

13. SUBROTO, H.E., „The 1990's - Prospects for the petroleum industry", 13-th World Petroleum Congress [PS], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

14. x x x Facts and figures 1990, la Trade and tehnical exhibition, 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

15. SWAIN, E. J., Oil Gas J., **89**, nr. 36, septembrie 1991, p.59.

16. x x x , Energy statistics 1989 Québec, la, Trade and tehnical exhibition, 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

17. x x x Petróleo Y Gas. Estadisticas, Shell Compania Argentina de Petróleo S.A., octombrie 1991, la, Trade and tehnical exhibition, 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

18. x x x Information energetica de la Republica Argentina, Ano 1991, la Trade and tehnical exhibition, 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

19. x x x Argentina Estadisticas de la industria petrolera, Instituto Argentino del Petróleo, la Trade and tehnical exhibition, 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

20. ALEKPEROF, V., „The Oil industry in the USSR· Status, problems and perspectives", 13-th World Petroleum Congr s [PS], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

21. BONA, C.D., 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires Herald-Petrotecnia, nr.4, 23 octombrie 1991, p.1.

22. x x x Hydrocarbon Proces **70**, nr.9, septembrie 1991, p.35.

23. VERVALIN, C., Hydrocarbon Process **70**, nr.9, septembrie 1991, p.11.

24. HYNDMAN, A.W. şi LUHNING, R.W., J.Can.Petrol. Tech. 30, nr.2, martie-aprilie 1991, p.61.

25. TEDESCHI, M., „Reserves and production of heavy crude oil and natural bitumen", 13-th World Petroleum Congress [13], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

26. WILLMON, G., „Prospects of upgrading canadian heavy oil and bitumen to synthetic crude oil", 13 th World Petroleum Congress [14 part 2], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

27. x x x Oil Gas J., **89**, nr.28, 15 iulie 1991, p.31.

28. STEGEMEIER, R., 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires Herald-Petrotecnia, nr.3, 22 octombrie 1991, p.7.

29. CROW, P., Oil Gas J. **89**, nr.28, 15 iulie 1991, p.32.

30. ESCOJIDO, D. şi alţii, „Transportation of heavy crude oil and natural bitumen", 13-th World Petroleum Congress [14 part 1], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991

31. HEGER, F.W. şi alţii, „Domestic heating oil: Trends in the product development of distillate fuel oils for residential use", 13-th World Petroleum Congress [16/6], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

32. SUGIYAMA, G. şi alţii, „Review of metanol utilisation tehnologies for automobiles", 13-th World Petroleum Congress [15/4], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

33. GROWER, B.G., „Petrochemical economic developments", 13-th World Petroleum Congress [19], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

34. DODSON, A.J., „Synergies between U.S. refining and petrochemicals", 13-th World Petroleum Congress [20/6], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

35. BERG, G.J. şi alţii, „The use of alternative energy resourses and the impact on refinery efficiency" - 10 -th World Petroleum Congress [PD 20/2] Bucureşti, septembrie 1979.

36. SIEGELL, J.H., Hydrocarbon Process **69**, nr.10, 1990, p.59.

37. SIEGELL, J.H., Hydrocarbon Process **70**, nr.3, 1991, p.55.

38. MOVIT, C., Oil Gas J. **89**, nr. 22, iunie 1991, p.57.

39. IAKOB, K., „Challanges and reactions in the petroleum processing industry of a Central European Contry", 13-th World Petroleum Congress [31/3], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

40. MARITIS, G., Oil Gas J. **89**, nr.37, 16 septembrie 1991, p.27.

41. x x x Oil Gas J., **89**, nr.25, 24 iunie 1991, p.26.

42. SCHAD, M. şi alţii, Hydrocarbon Process **70**, nr.3, 1991, p.120 E.

43. HEINRICH, G. şi alţii, „Mutations of World refining: challenges and answers", 13-th World Petroleum Congress [18/1], Buenos Aires, 20 -25 octombrie 1991.

44. CHAUVEL, A. şi alţii, „Petrochemical processes: A bright outlook", 13-th World Petroleum Congress [20/1], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

45. SCHMELZER, E. şi alţii, „Gasoline processing for the 1990's", 13-th World Petroleum Congress [18/8], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

46. DENNY, R.F. şi alţii, „The refining challenge for the 1990's", - Tehnology conference UOP, Ploieşti, 1990.

47. YOSHIDA, E.E şi alţii, „Effects of gasoline volatility on the driveability of passenger cars", 13-th World Petroleum Congress [15/1], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

48. GUIBET, J.C. şi alţii, „Gasoline composition effects on exhaust emissions" 13-th World Petroleum Congress [15/2], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

49. GARIBALDI, P., „Fuel oxygenates: The Key components for reformulated gasoline", 13-th World Petroleum Congress [15/3], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

50. TOSSICI, R., „Options for pool octane enhancement", 13-th World Petroleum Congress [15/5], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

51. x x x Worldwide survey of motor gasoline-Quality - 1989, The Associated Octel company limited, Londra, Anglia.

52. x x x European gasoline survey 1990, The Associated Octel company limited, Londra, Anglia.

53. GRAHAM, N., „The influence of trans-Atlantic trade on European oil product markets", European refining strategies and economics, in the 90's, Florenţa, 24-25 iunie 1991.

54. x x x Hydrocarbon Process **70**, nr.9, 1991, p.33.

55. MONTAGNE, X. şi alţii, „Relation between chemical composition and polluant emissions from Diesel engines", 13-th World Petroleum Congress [16/1] Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

56. JUVA, A. şi alţii, „Influence of Diesel fuel composition on performance, and exhaust emissions of Diesel engines", 13-th World Petroleum Congress [16/2], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

57. LINDSAY, R. şi alţii, „Automotive Diesel Fuel: The balance between costeffectiveness and environmental acceptability", 13-th World Petroleum Congress [16/3], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

58. MONTI, F. şi alţii, „Fuel quality effects on emissions of compression ignition engines", 13-th World Petroleum Congress [16/4], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

59. NOMURA, H. şi alţii, „Effects of fuel properties on Diesel exhaust emissions", 13-th World Petroleum Congress [16/5], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

60. GAMBARO, A. şi alţii, „Developpements en aval ansein de l'Europe Occidentale", 13-th World Petroleum Congress [30/1], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

61. PINCHIN, R, „Performance lubricants for the future", 13-th World Petroleum Congress [17/2], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

62. BLAHEY, A. şi alţii, „Lubrication of ceramic engine compponents at conventional and elevated temperatures", 13-th World Petroleum Congress [17/5], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

63. BRASSART, P., Pétrole informations, nr.1678, septembrie 1991, p.49.

64. DOBSON, G.R. şi alţii, „Hydrocraked based oils-on important class of synthetics", 13-th World Petroleum Congress [17/3], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

65. AYEL, J. şi Richard, J., Revue de l Institut francais du petrole, **44**, nr.5, 1989, p.611.

66. KRIZEK, F.C., „Vegetable oil based lubricants and their application", 13-th World Petroleum Congress [17/1], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

67. BRINKMAN, D.W., Oil Gas J., 89, nr.33, 19 august 1991, p. 60.

68. AMERIK, Y.B. şi alţii, „Prospects of heavy pétroleum rezidues processing: ideals and compromises", 13-th World Petroleum Congress [18/2], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

68. AMERIK, Y.B. şi alţii, „Prospects of heavy pétroleum rezidues processing: ideals and compromises", 13-th World Petroleum COngress 18/2, Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

69. BOHLMANN, D. şi alţii, „A new process combination for deep conversion of heavy oil scientific base and first industrial experience", 13-th World Petroleum Congress [18/3], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

70. WANGH, W.B. şi alţii, „Advanced hydroprocessing of heavy oil and refinery residues", 13-th World Petroleum Congress [18/4], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

71. YAMAMOTO, T. şi alţii, „Resid upgrading to produce transportation fuels", 13-th World Petroleum Congress [18/5], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

72. DEELEN, W.J. şi alţii, „The residue hydroconvérsion process: comercial experience and further developments for integrated refinery configurations" 13-th World Petroleum Congress [18/6], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

73. LOTT, R. şi alţii, „Control of coke formation in heavy oil processing", 13-th World Petroleum Congress [18/7], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

74. NOGUCHI, T., „The environmental challenge facing the petroleum industry", 13-th World Petroleum Congress [PS], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

75. DOSTAL, R., „Impact of environmental concerns on future chemical development", 13-th World Petroleum Congress [20/4], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

76. LIN, F. şi alţii, „Deep resid conversion schémes by taking full advantage of feed caracteristics", 13-th World Petroleum Congress [18/P 10], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

77. KARMIK, J.L., Hydrocarbon Process, **70**, nr.8, 1991, p.50.

78. CROW, P., Oil Gas J. **89**, nr.33, 19 august 1991, p.26.

79. MOORE, W.H., Oil Gas J. **89**, nr.37, 16 septembrie 1991, p.46.

80. ROSSETTI, G. şi alţii, „Largescale L.P.models for the development of management system", 13-th World Petroleum Congress [31/1], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

81. ONO, H. şi alţii, „The challenge for the computer integrated refining management system", 13-th World Petroleum Congress [18/P] 11, Buenos Aires, 20-25 octombrie, 1991.

82. BECK, R., Oil Gas J., **89**, nr.33, 19 august 1991.

83. WILTZ, B., Pétrole informations, nr. 1678, septembrie 1991, p.31.

84. EGI, N. şi alţii, „Recent experiences and future forecast in advanced control systems with inteligence of petroleum industry", 13-th World Petroleum Congress [18/P 3], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.

NOTĂ

-13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires Herald - Petrotecnia - periodic apărut în timpul Congresului

-21 Cod articole în Abstracts of the 13-th World Petroleum Congress

CORNELIU - ANTON COCIAŞU
MIHAI COROBEA

Efectele antientropice ale dezvoltării ingineriei chimice şi biochimice. II

C.Z. : 628.51 : 66

This paper presents the extensions of the entropy to cover the economic activity as well, especially the chemical industry, one of the industry sphere components. Chemistry brings its contribution to the increase of disorder and chaos by environment pollution. Recommendations are made for the pollution reduction by applying new, nonconventional processes, especially biotechnological or solar ones.

В работе рассматривается распространение энтропии в экономической деятелъности, в частности в химической промшленносии, составляющая промышленную сферу. химия вносит свою часть в загргрязнении окружающей среды, в увеличении беспорядка и хаоса. Рекомендуется в виду снижения загрязнения внедрение новых некондиционных тохнологий, в частности био-и солярную технологии.

Entropia, ca un concept fizico-chimic, ca o lege de mare generalitate, poate fi aplicată nu numai la explicarea fenomenelor din natură, din viaţa biologică ci şi în alte domenii ca economia, informatica, ecologia, sociologia, filozofia, literatura etc. După N. Georgescu-Roegen; „Procesul economic apare ca o continuare a evoluţiei biologice, de fapt o extindere transcedentală a unei evoluţii" [1]. Relaţia dintre procesul economic şi legea entropiei nu este decît un aspect al unui fapt general şi anume că această lege constituie baza economică a vieţii la toate nivelurile. Aplicarea legilor naturale, cum este aceea a entropiei, la condiţiile societăţii omeneşti este un lucru cu totul normal, acţiunile umane avînd consecinţe entropice. Orice acţiune umană, respectiv societatea industrială, dezorganizează mediul înconjurător producînd haos, deşeuri, poluare, într-un cuvînt entropie.

Legea entropiei a dus la decăderea dogmei mecaniciste a fizicii clasice, care preciza, că tot ce se întîmplă în orice domeniu de fenomene constă exclusiv din locomoţie şi, prin urmare, că în natură nu există schimbare irevocabilă. În prezent economia este guvernată de legea entropiei, nu de legile mecanicii [1]. Este greşit să se creadă că viaţa poate împiedica degradarea întregului sistem, inclusiv a mediului înconjurător. Entropia întregului sistem trebuie să crească, fie că există, fie că nu există.

S-a arătat că biosistemele se alimentează cu negentropie.

N.Georgescu-Roegen consideră că termenul; „entropie joasă exprimă mai direct natura cantitativă a fenomenului în chestiune". Într-un mediu cu entropie joasă biosistemul nu poate rezista acţiunii energiei libere, care l-ar lovi din toate părţile. Pe de altă parte într-un mediu cu entropie foarte înaltă nu ar exista suficientă energie liberă pentru ca sortarea să fie realizată într-un timp scurt. Un biosistem poate supravieţui numai într-o lume a cărei entropiei creşte. După Bergson, viaţa ar întîrzia creşterea entropiei [1]. Această afirmaţie a fost susţinută şi de alţi specialişti din domeniul ştiinţelor naturii sau economice, care au arătat că viaţa are un efect asupra legilor fizice. Modificările mediului natural sub influenţa biosferei par a arăta că viaţa grăbeşte degradarea entropică a întregului sistem. Toate sistemele au ca scop menţinerea intactă a entropiei, care îşi realizează acest deziderat prin consumarea entropiei joase din mediul înconjurător.

V. Roman, citat de M.Drăgănescu, a introdus termenul de societate entropică. Dar, după M. Drăgănescu, o astfel de societate nu există şi, dacă ar fi creată, ar deschide o eră antientropică în societate [2].

Societatea umană este relativ antientropică, evoluţia ei desfăşurîndu-se într-un cadru entropic. Între viu şi societate nu există efecte antientropice relative, motiv pentru care o astfel de societate nu poate fi antientropică [2].

Dacă se consideră numai latura fizică a procesului economic, acest proces nu este circular şi nici direcţional. În ceea ce priveşte această latură, procesul economic constă dintr-o transformare a entropiei joase în entropie înaltă, adică în deşeuri nerecuperabile, respectiv în poluare (I).

Chim. CORNELIU-ANTON COCIAŞU, S.C. Zecasin S.A. - Bucureşti

Ing. MIHAI COROBEA, IPROCHIM - Bucureşti

Din punct de vedere pur fizic, în procesul entropic nu se crează şi nici nu se consumă materie sau energie, ci doar se transformă energia joasă, respectiv entropia joasă în entropie înaltă. Se consideră că întregul proces fizic al mediului înconjurător material este, de asemenea, entropic. Această contradicţie se explică, în primul rînd, prin faptul că procesul entropic din mediul înconjurător este în sensul că se produce de la sine, în timp ce activitatea oamenilor se bazează pe sortarea şi dirijarea entropiei joase din mediu, care are loc după reguli bine definite ce variază, însă, în timp şi spaţiu. Pe cînd în mediul natural nu există amestecarea automată. în procesul economic există şi alegerea sau, altfel spus, activitatea de sortare, de alegere. Deoarece, sortarea nu este o lege a materiei elementare, activitatea de sortare trebuie alimentată cu entropie joasă. În producerea de entropie înaltă, adică de deşeuri, procesul economic este, de fapt, mai eficient decît amestecarea automată.

Entropia termodinamică a structurilor organizate a fost examinată sub aspect economic şi de R.S.Berry, J.C. Alred şi J.Thoma. Aceşti autori consideră că prelucrarea diferitelor materiale prezintă un aspect entropic, efect pe care îl evaluează prin numărul de căi, prin care se poate construi o maşină, rămînînd în limitele de toleranţă aduse pentru propria sa funcţionare. Se consideră că entropia termodinamică asociată cu această prelucrare este neglijabilă în raport cu contribuţia entropică a altor procese de prelucrare. Acest aspect negativ ne duce la ideea că entropia atribuită formei funcţionale a echipamentului economic capital este atît de mică încît s-ar putea să nu existe nici o relaţie între organizarea economică funcţională şi energia cheltuită. Se cere o oarecare rezervă în identificarea organizării cu entropia redusă [3].

De cele mai multe ori, intuitiv, se identifică activitatea economică şi productivă cu degradarea entropică şi se consideră organizarea economică ca o formă de reducere a entropiei. După Poops, acest lucru este deficitar din mai multe motive. În primul rînd echilibrul termodinamic este asociat cu entropia maximă numai în cazul sistemelor izolate. În cazul sistemelor închise echilibrul este atins de îndată ce energia liberă este minimalizată. În al doilea rînd, ipoteza după care cel de-al doilea principiu al termodinamicii ar fi un factor de constrîngere asupra activităţii economice s-ar dovedi inutilă şi neadevărată. Popper a arătat că, în aparenţă, universul pare să fie din ce în ce mai bine structurat contrar ideii unui univers aflat într-o continuă creştere a entropiei printr-o „moarte termică", după cum a prezis Claudius [4]. În al treilea rînd, după Georgescu-Roegen, sistemele economice schimbă cu exteriorul nu numai energie, dar şi materie şi, deci, sînt sisteme deschise [5]. Un sistem izolat are o singură sursă de generare a entropiei, procesele interne ireversibile care apar pe măsură ce sistemele se apropie de starea de echilibru.

Era entropică intră într-un anumit stadiu final în raport cu societatea umană după cum se arată într-o serie de lucrări care se ocupă de viitorul omenirii [6-11]. De aceea, căutarea unor efecte antientropice devine o necesitate vitală.

Dacă acestea nu vor fi găsite, atunci va trebui să se aplice legile entropice şi să se treacă la procese de restructurare a societăţii către o economie solară şi biologică pentru ca viaţa să poată supravieţui pe pămînt [2].

Societatea poate cuprinde, în sistemul ei, şi o parte din mediul înconjurător, în care poate introduce ordine, dar dezorganizînd, întotdeauna, alte zone din mediul înconjurător. În general, dezordinea produsă în mediul înconjurător poate fi transformată în zone tot mai îndepărtate de fiinţele vii dacă există premizele unor condiţii favorabile. Este clar că apar zone puternic ordonate în jurul zonelor dezordonate. Viaţa este o permanentă luptă împotriva tendinţelor de a produce entropie. Sinteza unor molecule mari, bogate în informaţie, formarea structurilor intracelulare, organizarea la diferite nivele, toate acestea sînt forţe puternic antientropice. Sistemele vii, ca orice fenomen natural, sînt obligate să se supună celei de-a doua legi a termodinamicii şi, anume, să producă entropie cu viteză minimă, menţinîndu-se în stare staţionară [12].

Norbert Wiener, creatorul ciberneticii, referindu-se la lupta tuturor biosistemelor, începînd cu bacteria şi terminînd cu omul, împotriva egalizării energiei arată că: „Viaţa este un adevărat înot împotriva curentului termodinamic într-o Niagară de entropie crescîndă", ceea ce înseamnă că biosistemele se află pe tot parcursul vieţii într-o stare de nonechilibru, căruia i se aplică, după cum s-a arătat, primul principiu al termodinamicii [13].

Chimia, cu toate subramurile ei, ocupă un loc prioritar, deoarece eficienţa economică de transformare a materiilor prime depinde în mod determinant de cunoaşterea potenţialului de utilizare a mecanismelor chimice de transformare a materiilor prime în scopul obţinerii hranei şi a bunurilor materiale [14]. Chimia, în general, este entropică şi contribuie în cea mai mare măsură la haosul, la dezordinea din univers, în special prin poluarea mediului ambiant. După Drăgănescu, crearea unei societăţi antientropice ar deschide o eră nouă în istorie, în contrast cu era entropică anterioară [2].

Poluarea mediului, prin implicaţiile sale pe care le are asupra viitorului societăţii omeneşti, reprezintă o problemă prioritară căreia trebuie să i se acorde toată atenţia. S-au tras deja multe semnale de alarmă. Astfel, T.Monod arată că: „Vom vedea specia umană şi poate viaţa pe Pămînt ajungînd la catastrofa finală" [15].

Ca urmare a activităţii bioeconomice au apărut fenomene grave de deteriorare a echilibrului ecologic, de poluare a factorilor de mediu (apă, aer, sol), de diminuare a fondului vegetal şi animal al planetei, procese negative, unele ireversibile, cu urmări imprevizibile într-o perspectivă mai îndelungată [11].

Mai mult, s-a arătat că legătura dintre procesele ecologice şi cele economice, aflate într-o legătură inseparabilă, cuprinde relaţiile permanente dintre economie şi mediul înconjurător, dintre societate şi

natură, duce în mod inevitabil, spre ideea că unele legi generale ale ecologiei trebuie să se aplice şi să aibă valabilitate şi în domeniul proceselor economice şi bioeconomice. Acestea sînt legi generale apărute din textura şi dinamica existenţei tuturor biosistemelor.

O problemă fundamentală, în momentul de faţă, o constituie marile aglomeraţii de populaţie umană, care duc la un consum exagerat de energie şi hrană pe unitatea de suprafaţă, implicit la epuizarea rezervelor de combustibili fosili şi creşterea cantităţii de deşeuri. O mare cantitate de deşeuri nu sînt asimilate de către biosferă (din care face parte şi societatea umană) şi sînt nerecuperabile de industriosferă (totalitatea uneltelor de producţie create de om în scopul îmbunătăţirii mijloacelor sale de trai), ceea ce are ca efect poluarea mediului înconjurător, respectiv creşterea dezordinii, a entropiei.

Ca propuneri de diminuare a entropiei se pot cita renunţarea completă sau parţială a utilizării pesticidelor toxice şi persistente în favoarea combaterii integrate a dăunătorilor [16] cît şi crearea de soiuri de plante rezistente la atacul dăunătorilor şi bolilor; reducerea consumului de îngrăşăminte chimice în favoarea mijloacelor naturale de fertilizare, cum ar fi : îngrăşămintele organice şi asolamentele, cît şi refacerea ciclurilor biologice, în prezent, perturbate prin activitatea umană.

Ecologizarea tehnologiilor din industria chimică, alături de celelalte sectoare de activitate, va duce la scăderea presiunii din industriosferă asupra celorlalte sisteme ale naturii, mai ales ale biosferei [17, 18]. Ca un exemplu de tehnologie ecologică, neconvenţională, se menţionează obţinerea propenoxidului din propenă şi apă oxigenată via acid propionic. Selectivitatea pentru propenă a procesului este de aproape 100%, deci, practic fără obţinerea de produse secundare cu efecte negative asupra mediului ambiant, evitînd, comparativ cu procedeul convenţional energointensiv (din cauza materiilor prime utilizate), clorul rezultat prin electroliza clorurii de sodiu şi hidroxidul de calciu din varul obţinut prin descompunerea calcarului. Sînt eliminate prin procedeul neconvenţional problemele legate de clor, clorură de calciu şi coproduse clorurate [19].

Industria face parte din ambianţa terestră, care la rîndul ei intră în alcătuirea ecosferei, pe care o influenţează puternic. Prin produsele sale de tot felul, inclusiv substanţe poluante, industriosfera participă la circulaţia globală a elementelor şi substanţelor în ecosferă. P.Odak (1977) propune ca la preţul de cost al bunurilor pe care le produce industriosfera să se adauge şi costul reproducţiei, adică echivalentul refacerii ambianţei, prin micşorarea poluării, respectiv a entropiei [18].

Apa este unul din elementele fundamentale ale mediului fără de care nu se poate concepe viaţa pe Terra şi, totodată, este materia primă pentru numeroase industrii atît ca reactant, ca solvent, cît şi ca fluid de încălzire-răcire.

România se situează printre ţările cu resurse reduse de apă dulce, debitul mediu anual al rîurilor scade, fiind de 35 mrd. m^3 şi poate asigura doar 1 750 m^3 pe locuitor, în timp ce pe ansamblul Europei, cantitatea medie pe locuitor este de 4 800 m^3.

În funcţie de tehnologiile utilizate, cantităţile de apă folosite pe unitatea de produs variază foarte mult. De exemplu, pentru elaborarea unei tone de oţel se consumă între 8-60 m^3 apă, la fabricarea săpunului între 0,9-37 m^3 apă, la obţinerea motorinei între 7-34 m^3 apă, a hîrtiei 62-376 m^3 apă şi a zahărului între 1,8-20 m^3. Diferenţele provin din gradul diferit de recirculare a apei, care, de regulă, determină un consum suplimentar de energie.

Calitatea apei de suprafaţă şi de subteran se află într-o stare avansată de poluare, motiv pentru care trebuie adusă în limitele impuse de utilizare.

În cursurile de apă ale ţării noastre s-a calculat că, anual se evacuează 6 975 mii substanţe poluante formate, în cea mai mare parte, din cloruri, particule în suspensie, substanţe organice, săruri de amoniu, detergenţi, pesticide etc. cu efecte negative asupra apei potabile, pentru industrie, zootehnie şi irigaţii [20].

Se impune o mai bună gospodărire a apelor, nu numai prin creşterea rezervelor ci şi prin optimizarea modului de folosinţă, în primul rînd prin recircularea apelor industriale, protecţia împotriva poluării, reducerea consumurilor specifice, atît în industrie cît şi în agricultură [20, 21].

Anual se degajă în atmosferă circa 134 mil. t bioxid de sulf, 1 762 mil. t sulfură de carbon, 8 500 mil. t fenoli, 2 300 mil. t metale neferoase, pe lîngă importante cantităţi de clor, pulberi sedimentabile etc, cu grave consecinţe asupra mediului înconjurător. Un fenomen îngrijorător îl constituie ploile acide ca rezultat al emisiilor de bioxid de sulf şi oxizi de azot. Cei doi poluanţi ajunşi în atmosferă sînt transportaţi de vînturile dominante la distanţe foarte mari sau mai mici combinîndu-se cu apa, de unde cad apoi sub formă de ploaie, zăpadă, brumă sau prafuri acide, care, pe lîngă efectele negative asupra sănătăţii oamenilor şi animalelor, degradează pădurile, culturile, sistemele de irigaţii, construcţiile etc.

O creştere a concentraţiei unor compuşi de carbon, azot şi clor în atmosferă poate duce la schimbarea climei planetei noastre în următorii 50-75 de ani mai mult decît s-a schimbat în ultimii 15 000 de ani. Aceşti compuşi, ajunşi în atmosferă, opresc căldura radiată de pămînt. Efectul de seră duce la o încălzire globală, care va modifica regimul temperaturii şi al ploilor, cu efecte negative asupra unor culturi şi pierderea rezervelor de apă pentru irigaţii [22].

Pentru protecţia mediului se impune modernizarea tehnologiilor pentru recuperarea substanţelor utile din apele uzate şi din gazele evacuate, economisirea energiei pe unitatea de produs, valorificarea deşeurilor şi redarea în folosinţă a terenurilor ocupate cu deşeuri [17, 20, 23].

Consumul de materiale şi prelucrarea acestora în bunuri de consum determină creşterea accelerată a consumului de energie. Pornind de la legea entropiei s-a sugerat ideea existenţei a două legi ale eficienţei în utilizarea energiei. Prima lege, tradiţională, se referă la calculul randamentului transformării energiei de la sursă spre scop. A doua lege, în interdependenţă cu preocupările energetice actuale, calculează rata dintre volumul minim cerut pentru un scop şi volumul de muncă reprezentat pentru a realiza acest scop [24].

Conservarea energiei, creşterea eficienţei energetice a proceselor simple sau complexe, utilizarea pe scară largă a resurselor regenerabile reprezintă soluţii capabile să rezolve multe dintre problemele energetice. După biochimistul american J.A. Bassham, înainte de anul 1850, circa 90% din energia utilizată în S.U.A. provenea din arderea lemnului şi restul din alte surse de energie. În prezent 94% din energia consumată în S.U.A. provine din arderea combustibilor fosili-petrol şi gaze naturale - şi numai 1% din arderea lemnului. Contribuţia căderilor de apă, o formă transformată a energiei solare, nu a fost şi nu este mai mare de 5% în economia energetică a S.U.A.

În vederea conservării energiei s-au propus diverse modele [25].

Astfel, în schemele autoterme de gazeificare şi lichefiere a cărbunilor, atît căldura de proces, cît şi hidrogenul necesar se produce prin arderea de cărbune în plus faţă de cantitatea de cărbune necesară pentru conţinutul de carbon al combustibilor sintetici. Urmarea este că în procesul de conversie se pierde o mare cantitate de energie, produsele rezultate conţinînd circa jumătate din conţinutul de energie al cărbunelui iniţial. Prin aplicarea unui proces aloterm căldura de proces şi hidrogenul necesar sînt furnizate din exterior, de preferinţă, prin intermediul căldurii generate de un reactor nuclear, de preferat reactorul cu temperatură înaltă (HTR) [26] sau, în viitor, prin intermediul hidrogenului gazos generat de o uzină solară. Combustibilii sintetici astfel rezultaţi au un conţinut energetic mai mare decît cărbunele originar. Deşi, în ambele tehnologii se degajă bioxid de carbon în atmosferă, procesul aloterm reclamă de 3-4 ori mai puţin cărbune şi, prin urmare, se echilibrează o cantitate mai mică de bioxid de carbon decît în metoda alotermă şi deci efectul de seră este mai mic [27].

În vederea conservării energiei se pot lua în considerare următoarele măsuri restrictive:

- Să nu se folosească energie de înaltă calitate pentru scopuri de calitate inferioară. Prin aplicarea acestei reguli s-ar putea conserva, în teorie, 85% din energia utilizată în prezent, ceea ce în practică înseamnă 55-60% [28].

- Dezvoltarea unor tehnologii care folosesc mai puţină energie şi reducerea utilizării de materiale energointensive [7, 29].

- Realizarea unor procese finite care cer un consum mai mic de energie şi care au un coeficient de învechire mai scăzut.

- Organizarea unor sisteme (la nivelul producţiei ca şi la nivelul general al sistemelor social economice), care vor minimiza cantităţile de energie cerute pentru atingerea unor obiective date [7].

- Considerarea şi utilizarea mai eficientă a energiei concomitent cu asigurarea protecţiei mediului înconjurător şi creşterea securităţii instalaţiilor industriale.

- Utilizarea pe scară largă a resurselor regenerabile [11].

Progresele tehnologice actuale deschid posibilităţi nebănuite pînă în prezent pentru a respecta exigenţele celei de a doua legi a eficienţei energetice datorită microprocesoarelor şi biotehnologiilor. În ultimile trei decenii s-a declanşat o mare revoluţie în microbiologie şi biologie. Descoperirea acizilor nucleici ADN şi ARN şi a ARN-ului mesager a dezvoltat procesul genetic, mecanismul ereditar. Aceasta are o mare importanţă pentru descifrarea vieţii, pentru concepţia despre viaţă, dar şi pentru ce este mai important, pentru scopuri practice. Astfel, bioingineria a elaborat biotehnologii, respectiv procese de fabricaţie, care utilizează tehnologii fermentative şi mai recent fermentaţia enzimatică pentru producţia de proteine, aminoacizi, enzime, vitamine, hormoni, antibiotice şi altele. Manipularea genetică deschide orizontul unei intervenţii directe pentru a obţine microorganisme „programate", necesare anumitor procese de producţie din industrie şi agricultură [30].

În raport cu efortul costisitor pe care îl face în prezent societatea pentru a produce cantităţi mari de îngrăşăminte şi pesticide din fosforite şi petrol este posibil să se realizeze la un preţ scăzut culturi de microorganisme care combat dăunătorii şi permit plantelor să ia direct azotul din atmosferă [31]. Prin aplicarea acestei tehnici societatea se va degreva de un mare efort financiar şi industrial, obţinîndu-se îngrăşăminte şi pesticide ecologice.

Dezvoltarea unor plante de mare randament clonate şi cultivate pentru obţinerea de combustibil şi produse chimice reprezintă o nouă modalitate de industrializare a sistemelor bazate pe biomasă. Alte biotehnologii ar putea uni procesele biotehnologice cu o matrice mecanică pentru a converti lumina solară şi apa în oxigen şi hidrogen. Plantele au proprietatea de a utiliza energia luminii solare pentru procesele energetice interne, care au loc chiar în plantă, ca mijloc de producere a bioxidului de carbon [32]. În orice caz s-ar putea obţine noi structuri biologice, care să producă hidrogen.

C. Marchetti a studiat conceptul de arbori producători de hidrogen. Acesta constă, în esenţă, în înlocuirea colectoarelor şi celulelor solare cu frunze de arbori. Ţesăturile umflate ale plantelor, modulii, localizaţi pe trunchiul arborilor ar putea fi programaţi genetic să utilizeze energia solară captată de frunze pentru generarea hidrogenului ca produs secundar al fotosintezei. Hidrogenul ar putea fi colectat în moduli şi transportat prin ţevi la un sistem de stocare central. Un

exemplu îl constituie bacteria Rhiz bium în simbioză cu plantele leguminoase, care produce o cantitate importantă de hidrogen, dar care, în momentul de faţă, se pierde în atmosferă [27].

Din trestia de zahăr, prin fermentaţie enzimatică, se obţine un combustibil lichid-etanolul, materie primă pentru obţinerea a numeroase produse chimice [33]. Creşterea trestiei de zahăr fiind limitată la anumite zone ale globului se poate lua în considerare şi celuloza din lemn (acolo unde s-au realizat culturi de arbori rapid crescători), care prin hidroliză duce la obţinerea de produse chimice valoroase.

Există şi plante care produc hidrocarburi. Astfel, Hevea Brasiliensis eliberează o emulsie de hidrocarburi în apă (15% hidrocarburi), din care prin coagulare rezultă cauciucul natural. Din aceeaşi familie de Euphorbiacee fac parte un mare număr de plante producătoare de latexuri cu proprietăţi diferite, dar bogate în hidrocarburi. Aceste plante se adaptează uşor la terenurile agricole şi, chiar în culturile sălbatice, au o productivitate ridicată.

Lignina, existentă în cantitate mare şi utilizată în prezent iraţional, se poate prelucra la fibre carbon, adezivi, substanţe peliculogene, agenţi activi de suprafaţă etc.

Unele plante acvatice ca, de exemplu, Eichornia Grassipes au mari perspective în bioconversia energiei solare, iar biomasa acvatică poate fi convertită în combustibili lichizi sau gazoşi, în proteine, în îngrăşăminte etc.

În perspectivă se prevede crearea de soiuri noi de plante capabile să rezolve problema crizei mondiale de alimente, să contribuie la diagnosticarea şi tratarea unor boli, în prezent incurabile, să rezolve criza de energie [34]. De asemenea, biotehnologii vor rezolva, într-un viitor previzibil, transformarea energiei mecanice. Astfel, anumite molecule organice, sub acţiunea unor agenţi îşi pot schimba configuraţia spaţială contractîndu-se. O fibră de colagen pusă în contact cu o soluţie de bromură de litiu suferă o contracţie şi poate ridica o greutate de cîteva sute de ori mai mare decît greutatea ei proprie. Se experimentează, deja, motoare care folosesc asemenea proprietăţi [35].

Utilizarea biocatalizatorilor, a enzimelor imobilizate pe un suport şi-a făcut deja debutul în industria chimică, cu efecte economice şi antientropice remarcabile, dintre care citäm: reducerea fazelor sintezelor chimice, creşterea selectivităţilor, îmbunătăţirea calităţii produselor şi evitarea stadiilor costisitoare de purificare a produselor, sinteza unor produse importante care nu pot fi obţinute pe altă cale, reducerea investiţiilor în utilaje deoarece reacţiile biocatalitice nu necesită temperaturi şi presiuni înalte, protecţia mediului ambiant în multe ramuri economice prin purificarea biocatalitică a deşeurilor şi a emisiilor evacuate în aer, efectul social al obţinerii produselor alimentare de înaltă calitate, a medicamentelor etc [36, 37].

Se lucrează intens pentru crearea de biocatalizatori şi elaborarea pe baza lor a proceselor biotehnologice de obţinere: a monomerilor (printre ei şi cei cu atomi de carbon asimetrici şi cei cu înlocuitori aromatici) aplicabili în producţia de polimeri, substanţe biologic active, a substanţelor pentru ocrotirea sănătăţii (vitamine, hormoni, aminoacizi, interferoni etc), a lipidelor, a alcoolilor superiori etc. Se pot cita cîteva aplicaţii industriale. Firma Cetus obţine oxid de propenă şi converteşte glucoza în fructoză 100%; Exxon obţine epoxizi şi alte produse cu ajutorul enzimelor. Procedeul este rentabil comparativ cu tehnologiile convenţionale, costisitoare, care limitează volumul producţiei.

Se cunosc biocatalizatori pentru obţinerea de alcooli, aldehide, cetone, produse halogenate (din hidrocarburi saturate şi nesaturate), de oxidare a hidrocarburilor pînă la cisdioli care se polimerizează cu obţinerea de polimeri aromatici ce prezintă interes pentru industria electrotehnică. Oxidarea hidrocarburilor se aplică şi pentru obţinerea acizilor carboxilici, oxidarea toluenului la acizi muconici, a produsului intermediar în sinteza acidului adipic şi, în continuare, a poliamidei 6,6, a benzenului la hidrochinonă etc. În Japonia s-a asimilat producţia de acizi dicarboxilici cu catenă lungă, ca acidul brasilic prin intermediul biocatalizei.

Avantajul deosebit al biocatalizatorilor se remarcă în obţinerea enantiomerilor. În Japonia s-au obţinut, deja, epoxizi optic activi cu puritate optică de 80-90% utilizte în sinteza lichidelor feroelectrice. Tot în Japonia biocatalizatorii enzimatici de tip nitrilazic (nitrilhidratază) au înlocuit catalizatorii clasici în sinteza acrilamidei. Aceasta a dus la scăderea temperaturii de reacţie de la 100-120°C la 0-50°C, o dată cu creşterea concentraţiei substratului (acrilonitril) pînă la 20% şi chiar mai mult, iar acrilamida se obţine cu o puritate de 99,9%, ceea ce nu mai necesită purificarea monomerului pentru polimerizare.

Novo Industrie (Danemarca) cercetează hidratarea şi hidroliza adiponitrilului la acizi adipici, cu obţinerea de poliamidă 6, comparativ cu procedeul convenţional de fabricare a caprolactamei, care include faza de obţinere a ciclohexanonei din fenol şi este însoţită de o cantitate mare de produse secundare (4 kg sulfat de amoniu/1 kg caprolactamă), urmată de dimerizarea electrochimică a acrilonitrilului la adiponitril.

Se menţionează şi utilizarea biotehnologiilor pentru extracţia metalelor din zăcăminte cu conţinut redus de metal, pentru mărirea extracţiei de petrol din zăcăminte, pentru epurarea biologică a apelor reziduale etc.

Un domeniu care, printre multe altele din chimie, poate fi luat în considerare prin micşorarea entropiei, este cel al polimerilor.

În ultimul timp au apărut polimeri reactivi, polielectroliţi reticulaţi (schimbători de ioni), polimeri solubili în apă (polielectroliţi lineari, floculanţi, coloizi de protecţie, agenţi anticrustă, auxiliari textili sau pentru condiţionarea medicamentelor, antistatizanţi etc.), reactivi macromoleculari, suporturi pentru tehnici

cromatografice, membrane artificiale (pentru ultrafiltrare, osmoză inversă sau schimb ionic), agenţi de condiţionare a solurilor agricole, absorbanţi sau suporturi pentru catalizatori omogeni, catalizatori cu transfer de fază, enzime. Toate aceste categorii de polimeri fac parte din domeniul denumit „polimeri funcţionali" şi se obţin prin metodele cunoscute de polimerizare. Ei pot fi naturali, ca atare, sau modificaţi prin grefare sau reacţii polimer analoge, metode prin care pot modifica şi polimerii sintetici. Tot aici se pot cita şi apariţia polimerilor biomedicali sau cu utilizări farmaceutice [38,39].

În domeniul materialelor se manifestă tendinţa de dezvoltare a noi produse de înaltă tehnologie: aliaje metalice anticorozive şi ultrapure, noi materiale ceramice [40], materiale compozite, noi polimeri [14].

Din cele arătate, posibilitatea unei evoluţii sistematice între ştiinţă-tehnică-producţie nu poate exclude entropia, totuşi gradul de informatizare a producţiei, a societăţii şi folosirea noilor cuceriri ale ştiinţei ar putea să facă posibilă creşterea negentropiei, sistemul devenind, astfel, economic, fiabil, optim, echilibrat [41].

Spre deosebire de era entropică predecesoare, era entropică actuală intră într-un anumit stadiu final în raport cu societatea umană, dacă se ţine seama de o serie de studii bazate pe diferite modele ale sistemului societăţii moderne [10]. De aceea căutarea şi aplicarea unor tehnologii cu efecte antientropice devine o necesitate vitală.

Bibliografie

1.GEORGESCU - ROEGEN, "Legile entropiei şi procesul economic", Ed. Politică, Bucureşti, 1980.

2.DRĂGĂNESCU, M. "Revoliţiile în istoria societăţii", Ed. Politică, Bucureşti, 1981, p. 235

3.MARCUS, S.,"provocarea ştiinţăi", Ed. Politică, Bucureşti, 1988.

4.Popper, K.R., Nature, nr. 207, 1965, p. 233.

5.GEORGESCU-RONGEN, N., Southern Economic Journal, nr.45, 1979, p.1023.

6.MESAROVICI, M. şi PESTEL, E, "Omenirea la răspîntie", Ed. Politică, Bucureşti, 1975.

7.GABOR, D., COLOMBO, U., KING, A şi GALLI, R., "Să ieşim din epoca risipei", Ed. Politică, Bucureşti, 1983.

8.TINBERGEN, J. (coord.) "Restructurarea ordinei internaţionale", Ed. Politică, Bucureşti, 1987.

9.HERRERA, A. (coord.) "Catastrofă sau o nouă societate?" - Un model latino-american al lumii". Ed. Politică, Bucureşti, 1981.

10.CARTER, P.A., LEONTIEF, W şi PETER, P., "Viitorul economiei mondiale ", Ed. Ştiinţifice şi Enciclopedică, Bucureşti, 1977.

11.BROWN, R.L. (coord.), "Problemele globale ale omenirii", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.

12.PRIGOGINE, J., La Recherche, nr.6, 1972, p.347.

13.COROBEA, M., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr.7, 1987, p.620.

14.COROBEA, M., FLOREA, M. şi COCIASU, C.-A., Al treilea Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 21-24 septembrie 1988.

15.BONNEUFOUS, E., "Omul sau natura?", Ed. Politică, Bucureşti, 1976.

16.COCIAŞU, C.–A. şi HALUNGA, E., Rev. Chim. (Bucureşti), 30, nr.2, 1979, p.1105.

17.CONSTANTINESCU, N.N., "Economia protecţiei mediului natural", Ed. Politică, 1976.

18.SORAN, N.V. şi ŞERBAN, M.,, "Bioeconomia o nouă ştiinţă de graniţă", Ed. Ştinţifiică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1988.

19.***Hydr.Process., 66, nr.11, 1987, p.86.

20.COSTE, I., "Omul, biosfera şi resursele naturale", Ed.Facla, Timişoara, 1982.

21.ILIESCU, I., "Revoluţiile industriale în istoria societăţii", Ed. Politică, Bucureţti, 1981, p.49.

22.ŢURLEA, S.,"S.O.S! Natura în pericol"., Bucureşti, Ed. Politică, 1989.

23.NEGULESCU, M., Mediul înconjurător, 1, nr.1, 1990, p.5.

24.TAMAS, S., "Revoluţiile industriale în istoria societăţii", Ed. Politică, Bucureţti, 1981, p.329.

25.PĂRĂUŞEANU, V., COROBEA, M. şi MUSCA, G., "Economia hidrocarburilor", I. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.

26.WINNACKER, K., "Destinul energiei nucleare", I. Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.

27.HAFELE, W., "Energia într-o lume finită", Ed. Politică, Bucureşti, 1983.

28.COMMONER, B., "The powerty of power. Energy and the economic crisis", Ed. Alfred Knopf, New York, 1976.

29.SAHINI, V.E., "Problemele globale şi viitorul omenirii:, Ed. Politică, Bucureşti, 1982, p.407.

30.FLORESCU, M. (coord.)., "Realizări şi perspective în ingineria genetică", Ed. Politică, 1988.

31.STRĂJESCU, M., VICOL, M., JELERIU, S. şi MĂRGINEANU, F.,"Fixarea azotului", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.

32.STIRBAN, M., "Procese primare în fotosinteză", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.

33.COCIAŞU, C.-A. şi COROBEA, M., Rev.Chim. (Bucureşti), 36, nr.2, 1985, p.93.

34.SIMIONESCU, C.I. şi SIMIONESCU, B.C., "Ştiinţa şi contemporaneitatea, Ed. Politică, Bucureşti, 1981, p.41.

35.DRĂGĂNESCU, M., "Problemele globale şi viitorul omenirii", Ed. Politică, Bucureşti, 1982, p.179.

36.SASSON, A., "Biotehnologiile-sfidare şi promisiuni", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988.

37.FLORESCU, M., "Revoluţiile industeiale în istoria societăţii", Ed. Politică, Bucureşti, 1981.

38.SIMIONESCU, C. şi GORDUZA, V. "Polimeri biocompatibili şi biologic activi", Ed. Academiei, Bucureşti, 1988.

39.CARPOV, A., "Date nepublicate".

40.NICA, A., Ceramica tehnică, Ed. Bucureşti, 1988.

41.ROMAN, V., "Revoluţiile industriale în istoria societăţii", Ed. Politică, Bucureşti, 1981, p.174.

VASILE ŞERBAN
ILEANA ŞERBAN

Combinaţii complexe binucleare ale Pd (II) cu fosfine şi arsine terţiare

C.Z. : 546.98 : 535.33

Binuclear, complex compounds of the type $[Pd_2X_4LL']$ (X=Cl, Br, I; L=AsR_3, L'=PR_3) were prepared by the addition of simple PdX_2 salts to mononuclear complexes $[PdX_2LL']$. The complexes obtained were characterized by electronic and infrared spectroscopy and conductometric methods. These complexes are trans- in the solid state but spontaneosly isomerize to produce equillibrium mixtures of the cis and trans-isomers in organic solvents.

Из комплексных моноядерных сочетаний (Pd_2X_4LL') и простых солей PdX_2 пригатавливали комплекеные биядерные сочетания (PdX_2LL'), в которых X=Cl, Br, I; L=AsR3, L=AsR_3, L'=PR_3. Рассмотрены спектры электронические и колебания. Обсуждается структра этих сочетаний как в растворе так и в твёрдом состоянии.

Paladiul formează mai multe tipuri de combinaţii complexe cu organofosfine şi organoarsine ca liganzi neutri monodentaţi, cele mai multe fiind de tipurile:

$[PdX_2L_2]$ $[Pd_2X_4L_2]$ $[PdX_2LL']$ şi $[Pd_2X_4LL']$
(I) (II) (III) (IV)

Compuşii de tipul (II) se obţin din compuşii de tipul (I) prin tratare cu sarea simplă de paladiu PdX_2 în raport molar de 1:1. Prin scindarea punţilor de halogen (X = Cl, Br, I) din aceşti compuşi binucleari cu ligand neutru L se formează compuşii de tipul (III) [1,2].

Compuşii de tipul (IV), nedescrişi în literatură, se obţin prin tratarea compuşilor (III) cu sarea simplă de paladiu, dar numai în cazul în care L şi L' sînt organofosfine şi organoarsine. Dacă L' este molecula unei amine, compuşii $[Pd_2X_4L(am)]$ dau, la tratare cu PdX_2, amestecuri echimoleculare de $[PdX_2L_2]$ şi $[PdX_2(am)_2]$ [1].

Conf. dr. chim. VASILE ŞERBAN şi conf. dr. chim. ILEANA ŞERBAN, Universitatea - Bucureşti, Facultatea de Chimie.

Rezultate şi discuţii

Prin tratarea combinaţiilor complexe mononucleare de tipul $[PdX_2LL']$ cu sărurile simple de paladiu, PdX_2, s-au obţinut combinaţiile complexe binucleare cu liganzi neutri diferiţi, prezentate în tabelul 1.

Compuşii binucleari ai Pd (II) cu arsine şi fosfine sînt pulberi cristaline, colorate, neelectroliţi în nitrobenzen. Ei au o solubilitate medie în acetonă, benzen şi cloroform şi sînt greu solubili în apă, alcool etilic şi eter etilic.

Tabelul 1

COMBINAŢII COMPLEXE BINUCLEARE ALE Pd(II) CU LIGANZI NEUTRI DIFERIŢI

Compusul	Culoare	p.t. (°C)	Conductivitate	
			x 10^{-4} M	25° Λ $(\Omega^{-1}cm^2mol)^{-1}$
$[Pd_2Cl_4AsPh_3PPh_3]$	roşu-deschis	290-2	0,98	1,45
$[Pd_2Br_4AsPh_3PPh_3]$	roşu	300-2	1,21	0,87
$[Pd_2I_4AsPh_3PPh_3]$	roşu-brun	306-8	1,06	0,90
$[Pd_2Cl_4AspT_3PPh_3]$	galben-brun	272-4	1,15	1,26
$[Pd_2Cl_4AsPh_3AsmX_3]$	galben-brun	280-2	1,22	1,19
$[Pd_2Cl_4AsmX_3PPh_3]$	galben-brun	275-7	0,93	0,60

pT = p-tolil ; mX = m-xilil

În spectrele electronice ale primilor trei compuşi s-au pus în evidenţă două sisteme de benzi: un sistem în domeniul U.V., constînd din trei maxime, atribuite unor transferuri de sarcină în moleculele liganzilor şi un al'ul în domeniul vizibil, reprezentat de trei numere, care au fost atribuite unor tranziţii d-d (tabelul 2).

Spectrele de vibraţie ale compuşilor $[Pd_2X_4LL']$ au fost interpretate prin comparaţie cu spectrele $[PdX_2L_2]$, $[Pd_2X_4L_2]$, $[PdX_2L'_2]$ şi $[Pd_2X_4L'_2]$ [3]. În tabelul 3 se dau benzile de absorbţie în I.R. ale aceloraşi trei compuşi şi se fac atribuirile probabile, spectrele fiind înregistrate în pastilă de KBr.

Tabelul 2

MAXIMELE BENZILOR DE ABSORBŢIE (nm) DIN SPECTRELE ELECTRONICE ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE BINUCLEARE ALE Pd(II) CU TRIFENILARSINA ŞI TRIFENILFOSFINA

$[Pd_2Cl_4AsPh_3PPh_3]$	$[Pd_2Br_4AsPh_3PPh_3]$	$[Pd_2I_4AsPh_3PPh_3]$	Atribuire
242	238	240	Transfer
256	258	255	de
288	270	280	sarcină
330	310	315	Tranziţii
450	455	462	
476	485	498	d-d

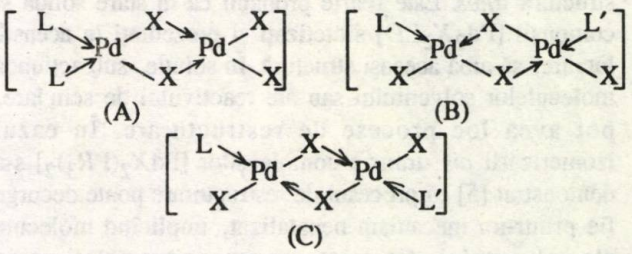
Tabelul 3

BENZI DE VIBRAŢIE (cm^{-1}) ÎN SPECTRELE I.R. ALE COMBINAŢIILOR COMPLEXE BINUCLEARE ALE Pd(II) CU TRIFENILARSINA ŞI TRIFENILFOSFINA

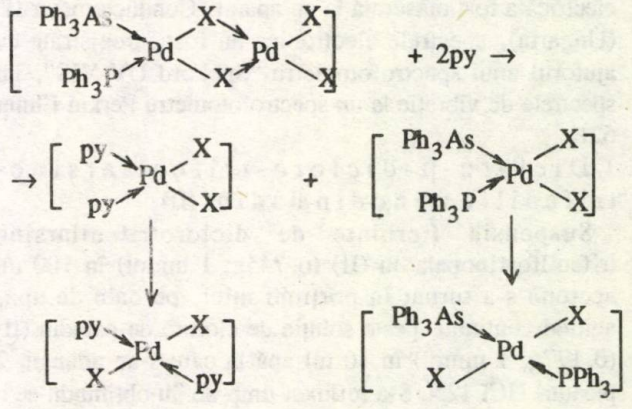
$[Pd_2Cl_4AsPh_3PPh_3]$	$[Pd_2Br_4AsPh_3PPh_3]$	$[Pd_2I_4AsPh_3PPh_3]$	Atribuire
234 m	235 m		
235 m	236 m	236 m	$\delta(As\text{–}C_6H_5$
238 i	239 i	239 i	
253 i	253 i	253 i	$\delta(P\text{–}C_6H_5)$
	260 s		$\nu(Pd\text{–}Br)_t$
340 s	340 s	340 s	$\nu(Pd\text{–}As)$
363 m			$\nu(Pd\text{–}Cl)_t$
467 m	468 m	468 m	$\nu(Pd\text{–}P)$
476 i	478 i	478 i	$\gamma_2(As\text{–}C_6H_5$
506 i	508 i	508 i	$\gamma_2(P\text{–}C_6H_5)$
695 i	693 i	693 i	γR
742 i	740 i	740 i	$\gamma(C\text{–}H)$

Iniţial s-a considerat că în compuşii binucleari de tipul $[M_2X_4L_2]$, ar fi prezente legături metal-metal. Ulterior s-a presupus că structura lor implică prezenţa punţilor de halogen. Mai tîrziu, prin difracţie de radiaţii X în tetrabromo- şi tetraclorobis (trimetilarsino) dipaladiu(II) s-au pus în evidenţă astfel de punţi [4].

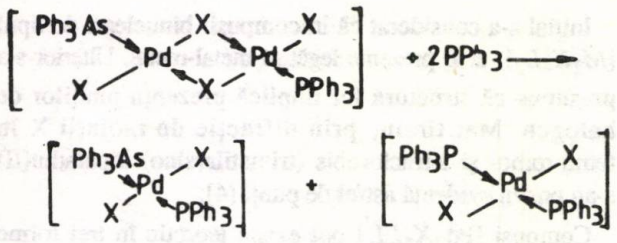
Compuşi $[Pd_2X_4LL']$ pot exista teoretic în trei forme izomere (A, B, C) între care este posibil un echilibru în soluţie, dar din care, în stare solidă se separă întotdeauna numai forma simetrică *trans*:



Metode fizice (determinarea momentului de dipol electric) arată că în solvenţi organici, compuşii binucleari $[Pd_2X_4L_2]$ sînt prezenţi într-un amestec tautomer fie al celor două forme simetrice (B) şi (C), fie al tuturor celor trei forme. Metodele chimice pun în evidenţă prezenţa celor trei forme, întrucît unele reacţii date de aceşti compuşi în solvenţi organici pot fi interpretate numai acceptînd forma asimetrică (*A*), pe cînd altele se pot explica admiţînd existenţa formelor simetrice. Tratarea compuşilor $[Pd_2X_2AsPh_3PPh_3]$ cu piridină duce la amestecul echimolecular al compuşilor $[PdX_2py_2]$ şi $[PdX_2AsPh_3PPh_3]$, ceea ce demonstrează prezenţa în soluţie a izomerului asimetric (*A*). Într-adevăr, prin scindarea verticală a punţilor de halogen din acest izomer, se obţine amestecul celor doi compuşi indicaţi.



Tratarea compuşilor $[Pd_2X_4AsPh_3PPh_3]$ cu PPh_3 duce la amestecul echimolecular de $[PdX_2AsPh_3PPh_3]$ şi $[PdX_2(PPh_3)]$. Reacţia se poate explica printr-o scindare verticală a punţilor de halogen în izomerul (*A*) al compusului binuclear dar şi printr-o scindare oblică a aceloraşi punţi în izomerul (*C*):



Puternica influenţă în *trans* a fosfinelor şi arsinelor face puţin probabilă existenţa izomerului *cis* (*A*). De altfel, experimental, s-a dovedit că, în starea solidă, toţi compuşii $[PdX_2L_2]$, $[PdX_2LL']$ şi $[Pd_2X_4L_2]$ au structură *trans*. Este foarte probabil ca în stare solidă şi compuşii $[Pd_2X_2LL']$ sintetizaţi şi prezentaţi în această lucrare, să aibă aceeaşi structură. În soluţie, sub acţiunea moleculelor solventului sau ale reactivului de scindare, pot avea loc procese de restructurare. În cazul izomerizării *cis* -*trans* a complecşilor $[PdX_2(PR_3)_2]$ s-a demonstrat [5] că procesul de restructurare poate decurge fie printr-un mecanism necatalizat, implicînd molecule ale solventului, fie printr-un mecanism catalizat de moleculele bazei Lewis tari, PPh_3.

Intermediar se formează specii pentacoordinate sau hexacoordinate, ionice sau neionice [6]. Aceste specii n-au putut fi izolate, ceea ce demonstrează faptul că ele sînt nestabile termodinamic şi cinetic în raport cu speciile tetracoordinate. Prin studii de rezonanţă magnetică nucleară şi conductivitate electrică, R e d f i e l d, C a r y şi N e l s o n [5] şi de asemenea L o u w [7], au arătat că izomerizarea şi substituţia liganzilor în complecşii plan-pătraţi ai paladiului (II) sînt procese intim legate.

Partea experimentală

Reactivi şi aparatură.

Compuşii $[PdX_2LL']$ s-au preparat [2] prin scindarea punţilor de halogen din compuşii $[Pd_2X_2L_2]$ cu PPh_3 sau diverse arsine terţiare ($AsPh_3$, $AsmX_3$). Conductivitatea electrică a fost măsurată la un aparat "Conductometer II" (Ungaria), spectrele electronice au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofotometru "Spekord UV-VIS", iar spectrele de vibraţie la un spectrofotometru Perkin Elmer 621.

1. D i c l o r o - μ - d i c l o r o - t r i f e n i l a r s i n o - t r i f e n i l f o s f i n o - d i p a l a d i u (II)

Suspensia fierbinte de diclorotrifenilarsino trifenilfosfinopaladiu (II) (o,745g; 1 mmol) în 100 ml acetonă s-a turnat în porţiuni mici, pe baie de apă, agitînd continuu, peste soluţia de clorură de paladiu (II) (0,177g; 1 mmol) în 10 ml apă la care s-au adăugat 2 picături HCl 12N. S-a refluxat timp de 3h obţinîndu-se o soluţie roşie-portocalie. S-a concentrat pe baie de apă pînă la jumătate şi s-a tratat cu alcool etilic. Pulberea cristalină de culoare roşie-deschis s-a filtrat după 2h de şedere şi s-a recristalizat din acetonă.

Randament - 0,78 g (84%).

Calculat: C - 46,81%; H - 3,52%; Pd - 23,0,6%

Găsit: - 46,1 % - 3,4 % - 23,6 %

În acelaşi mod s-au preparat şi următoarele combinaţii complexe:

2. D i b r o m o - μ - d i b r o m o - t r i f e n i l a r s i n o - t r i f e n i l f o s f i n o - d i p a l a d i u (II), din $[PdBr_2AsPh_3PPh_3]$, $PdCl_2$, NaBr (exces).

Randament - 87%.

Calculat: C - 39,28%; H - 2,73%; Pd - 19,3%

Găsit: - 39,4 % 2,8 % 20,0%

3. D i i o d o - μ - d i i o d o - t r i f e n i l a r s i n o - t r i f e n i l f o s f i n o - d i p a l a d i u (II), din $[PdI_2Ph_3PPh_3]$, $PdCl_2$, KI (exces)

Randament - 79%.

Calculat : C - 33,52%; H - 2,33%; Pd - 16,51%.

Găsit: - 34,2 % 2,7 % 16,0 %.

4. D i c l o r o - μ - d i c l o r o - t r i - p - t o l i l a r s i n o - t r i f e n i l f o s f i n o - d i p a l a d i u (II), din $[PdCl_2AspT_3PPh_3]$, $PdCl_2$.

Randament - 81%

Calculat: C - 51,41%; H - 3,73%; Pd - 22,05%.

Găsit: - 50,8 % 3,7 % 22,0 %

5. D i c l o r o - μ - d i c l o r o - t r i f e n i l a r s i n o - t r i - m - x i l i l - a r s i n o - d i p a l a d i u (II), din $[PdCl_2AsPh_3AsmX_3]$ şi $PdCl_2$.

Randament - 87%.

Calculat: C - 47,97%; H - 3,99%, Pd - 20,25%

Găsit: - 48.00% 4,30% 19,8%

6. D i c l o r o - μ - d i c l o r o - t r i - m - x i l i l a r s i n o - t r i f e n i l f o s f i n o - d i p a l a d i u (II), din $[PdCl_2AsmX_3PPh_3]$ şi $PdCl_2$.

Randament - 76%.

Calculat: C - 50,64%; h - 4,17%, Pd - 21,13%.

Găsit: - 50.20% 4,60% 22,00%.

Reacţia $[Pd_2Cl_4AsPh_3PPh_3]$ cu piridina.

La suspensia de tetraclorocomplex binuclear (0,48g; 0,5 mmol) în acetonă (50 ml) s-a adăugat în porţiuni mici, agitînd continuu, soluţia de piridină (0,079 g; 1 mmol) în acetonă (10 ml). După adăugarea ultimei porţiuni rezultă o soluţie galbenă, clară, care s-a concentrat prin barbotarea unui curent de azot uscat. Cînd volumul soluţiei ajunge la jumătate se separă o masă cristalină galben-portocalie. Prin separare în amestecul etanol-clorură de metilen se obţin $[PdCl_2AsPh_3PPh_3]$ şi $[PdCl_2py_2]$, identificate prin analiză elementară şi puncte de topire identice cu cele raportate în literatură.

Bibliografie

1.CHATT, J. şi VENANZI, L.M., J.Chem.Soc., 1957, p.2445.
2.NEGOIU, D. şi ŞERBAN, V.. Rev. Roumaine Chim., 16, nr.9, 1971, p.1347.
3.PALMER, R., Teză, Nürnberg, 1970, p.70.
4.MALINOWSKI, S.T., BURSHTEIN, I.F. şi MALINOWSKI, T.I., Izv.Akad. Nauk, Mold SSR, ser.Fiz.-Tekh.Mat.Nauk, 1, 1979, p.45.
5.REDFIELD, D.A.., LEWIS, W.C. şi NELSON, J.H., Inorg.Chem., 14, nr.1, 1975, p.50.
6.LOUW, W.J., J.Chem.Soc., Chem.Commun., 1974, p.353.
7.LANGFORD, C.H. şi GRAY, H.B., "Ligand Substitution Processes", Benjamin, New York, 1965, p.18.

Intrat în redacţie: 11.V.1990

MIHAI BELCU
AURELIA MEGHEA

Dovezi privind existenţa ionului complex CaH_2NCOO^+

C.Z.: 541.132 : 547.495.2

The possibility of complex CaH_2NCOO^+ ions existence follows from: a) Intensity amplification of the absorbtion band in the wave number range (44÷51).10^3 cm^{-1} of the UV spectra for the $(NH_4)_2CO_3$ and NH_4Cl M/100 solutions contacted with $CaCO_3$, as compared to the solutions containing only respective amonium salts, $CaCO_3$ or only urea M/200; b) Retention on Na R cationites of ions releasing CO_2 during their acidulation, similarly to the carbamates containing solutions, ; c) Increase of the $CaCO_3$ solubility in the presence of the carbamates-forming primary amines, while in the presence of non-carbamate forming tertiary amines, the solubility remains at the level of that in the aqueous solutions.

Возможность существования комплексных ионов CaH_2NCOO^+ вытекает из: а) ускорение интенсивности полосы спектрах для растворов (44÷5I).IO_3 CM^{-I} в уФ спектрах для растворов $(NH_4)_2CO_3$ · NH_4Cl/IOO контактированные с $CaCO_3$ в сравнении с растворами, в содержании которых имеются толъко соответствующие аммонийние соли, толъко $CaCO_3$ или толъко мочевина M/200; б) выдержка на катионитах в форме NaR некоторых ионов, которые выделяют CO_2 во время подкисления как и растворы с карбаматом; в) увеличение растворимости $CaCO_3$ в прмсуствии первичных аминов, которые могут образоватъ карбаматы; в то вромя как в присутствии третичных аминов без возможности образования карбаматов растворимостъ остаётся на уровни той из водных растворов.

Într-o lucrare anterioară [1] s-a propus ca mecanism al sporirii solubilităţii carbonatului de calciu în soluţiile amoniacale formarea ionilor complecşi monocarbamat de calciu, conform reacţiei:

$$CaCO_3 + NH_4^+ \rightleftharpoons CaH_2NCOO^+ + H_2O$$

În literatura de specialitate sînt semnalaţi complecşii calciului de forma: $CaCO_3^o$ şi $CaHCO_3^+$ [2], $CaNO_3^+$ [3], $CaSO_4^o$ [4], $CaOH^+$ [5], CaF^+ [6], $CaB(OH)_4^+$ [7], $CaH_2PO_4^+$, $CaHPO_4^o$, $CaPO_4^-$ [8,9], $CaIO_3^+$ [10] sau ca acizi organici (acetic, gluconic, lactic, malic, citric, tartric etc) [11], la care sînt indicate şi valorile constantelor de echilibru pentru reacţiile de asociere. Se cunosc, de asemenea, o multitudine de metode fizico-chimice pentru punerea în evidenţă a ionilor complecşi în soluţie [12]. Se prezintă în continuare cîteva aplicaţii concrete ale acestor metode, care demonstrează prezenţa ionilor complecşi de monocarbamat de calciu în soluţiile amoniacale puse în contact cu $CaCO_3$.

Ing. MIHAI BELCU şi dr. ing. AURELIA MEGHEA, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Spectrometrie în UV

S-a utilizat un spectrofotometru UV-VIZ tip Zeiss-Jena, regimul de lucru fiind următorul: grosimea stratului de lichid: 1cm; viteza de înregistrare· 2,2min; modalitatea de înregistrare: extincţie. S-au utilizat soluţii conţinînd $(NH_4)_2CO_3$ şi NH_4Cl de concentraţie M/100. În figura 1 se prezintă spectrele obţinute pentru soluţii conţinînd numai sarea de amoniu, numai carbonat de calciu dizolvat, sau ambele substanţe dizolvate. Amplificarea intensităţii benzii de absorbţie în domeniul numerelor de undă de (44÷51) . 10^3 cm^{-1} poate fi atribuită ionului complex CaH_2NCOO^+.

Întrucît tranziţiile implicate în aceste spectre electronice sînt de tip σ - σ^*, maximele benzilor de absorbţie sînt situate în domeniul ultravioletului de vid (sub 200 nm). Creşterea absorbţiei în zona 200-240 nm se datoreşte în principal interacţiunilor cu transfer de sarcină

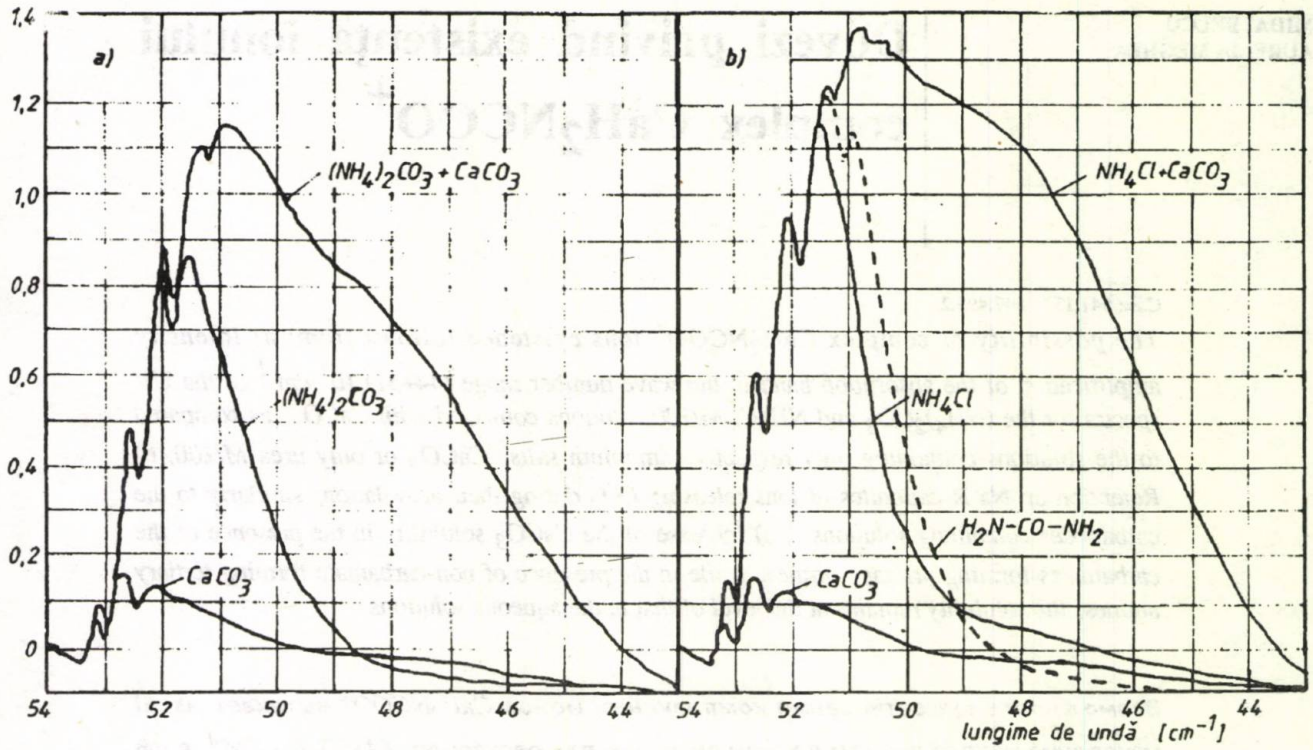


Fig. 1. Spectrele în UV pentru soluţiile din sistemele $(NH_4)_2CO_3$ - $CaCO_3$ - H_2O (a) şi NH_4Cl - $CaCO_3$ - H_2O (b)

între speciile ionice prezente în soluţie. Tranziţia de tip $n \rightarrow \sigma^*$ implicînd electronii neparticipanţi ai azotului legat covalent, ca în molecula ureei (fig. 1b, concentraţie M/200), produce o deplasare batocromă relativ redusă (circa 500 cm^{-1}) şi nu poate justifica lărgirea considerabilă a bandei de absorbţie spre lungimi de undă mai mari. Prezenţa unei specii ionice complexe de tip CaH_2NCOO^+, cu o pronunţată asimetrie în distribuţia de sarcină precum şi în geometria moleculară induce o polarizare accentuată a stării fundamentale, ceea ce determină creşterea probabilităţii de tranziţie, concomitent cu scăderea energiei tranziţiei cu transfer de sarcină, în concordanţă cu spectrele înregistrate în amestecurile studiate.

Amplificarea mai redusă în soluţiile de carbonat de amoniu (fig. 1a) se datorează unei solubilizări mai reduse a $CaCO_3$ ca urmare a unui *p*H mai alcalin al soluţiilor în urma hidrolizei, comparativ cu soluţiile de clorură. Datele privind solubilizarea sînt prezentate în tabelul 1.

Schimbători de ioni

Dintre toate speciile chimice din soluţie, numai complexul CaH_2NCOO^+ cuprinde atomi de carbon incluşi într-un ion avînd sarcină electrică pozitivă. Pentru separarea acestui complex s-a utilizat un cationit puternic acid (Vionit CS_3 - X4 - grupări funcţionale SO_3^-) cu grad redus de reticulare sub formă de granule cu diametrul 0,3-1,2 mm. Şapte grame de răşină adusă în prealabil în forma *R* -Na şi spălată cu soluţie de NaOH 4% pentru îndepărtarea completă a aciditătii au fost introduse în 80 ml soluţie conţinînd 0,5 M/l $NaNO_3$ şi 0,14 M/l NH_4NO_3 avînd un conţinut total de calciu de 26.10^{-3} M/l ca urmare a contactării îndelungate cu $CaCO_3$. După cîteva zile, răşina a fost separată de soluţie şi clătită cu apă distilată alcalinizată cu NaOH avînd *p*H=10 pentru a evita eventuala hidroliză a compuşilor carbamatici. Apoi granulele de schimbător au fost introduse într-o instalaţie etanşă pentru analiză gazvolumetrică şi tratate cu HCl 10% în exces, culegîndu-se 8,5 N cm^3 CO_2. Degajarea de gaz constatată reprezintă numai circa 25% din cantitatea corespunzătoare scăderii concentraţiei în calciu total a soluţiei de la 26.10^{-3} la 7.10^{-3} M/l. Faptul că şi la proba la care răşina a fost spălată în prealabil cu soluţie alcalină s-a observat o emitere de bule de gaz după contactarea cu soluţia a arătat că răşina cationică determină în timp descompunerea ionului CaH_2NCOO^+, probabil prin reţinerea ionilor Ca^{2+} şi deplasarea echilibrului în sensul disocierii complexului.

Influenţa aminelor asupra solubilităţii $CaCO_3$

Produse în contact cu bioxidul de carbon aminele organice primare şi secundare formează carbamaţi, în timp ce aminele terţiare rămîn inactive, neavînd nici un atom de hidrogen legat de azot disponibil pentru reacţia respectivă [13] . S-au preparat probe de soluţii de $NaNO_3$ 1M/l conţinînd 0,07 M/l CH_3-NH_2·HCl şi respectiv $(CH_3)_3N$·HCl care au fost contactate timp de mai multe săptămîni cu $CaCO_3$ în vase închise, supuse agitării intermitente. Acest mod de lucru - în sistem închis - a fost preferat datorită volatilităţii şi toxicităţii caracteristice aminelor organice. Probele au fost apoi filtrate şi în soluţia limpede s-a determinat conţinutul de calciu dizolvat prin titrare cu complexon III [14]. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1, din care se observă că în prezenţa amînei terţiare, incapabile să formeze carbamaţi solubilizarea a fost comparabilă cu cea din apă, pe cînd adaosul de amină primară a dus la creşterea cu un ordin de mărime a solubilităţii.

Concluzii

Într-o lucrare anterioară s-a atribuit proporţionalitatea directă între cantitatea de carbonat de calciu dizolvată şi conţinutul de ioni de amoniu al soluţiilor cu ioni complecşi de monocarbamat de calciu - CaH_2NCOO^+.

Pentru a justifica această ipoteză s-au efectuat o serie de determinări prin spectrofotometrie în UV a soluţiilor de $(NH_4)_2CO_3$ şi NH_4Cl M/100 şi uree M/200 care au pus în evidenţă apariţia unei noi specii chimice. Efectul hipercrom şi batocrom observat în soluţiile de săruri de amoniu contactate cu $CaCO_3$ indică prezenţa unei puternice interacţiuni cu transfer de sarcină, care poate fi atribuită unui ion complex.

Specia chimică nou formată se reţine parţial pe cationiţi şi, la fel ca şi carbamaţii, degajă bioxid de carbon la acidulare.

În altă serie de experienţe s-a observat că şi aminele primare, care pot forma carbamaţi determină creşterea solubilităţii carbonatului de calciu, în timp ce aminele terţiare care nu formează carbamaţi sînt inactive.

Ca urmare se propune ca, pe lîngă ceilalţi ioni complecşi ai calciului cunoscuţi pînă în prezent, să se ia în consideraţie şi complecşii de forma CaR_2NCOO^+, unde R = H sau radical organic.

Tabelul 1

CONCENTRAŢIA CALCIULUI ÎN SOLUŢIILE SATURATE CU $CaCO_3$

Mediul	$(NH_4)_2CO_3$	NH_4Cl	apă	$NaNO_3$ + CH_3H_2N	$NaNO_3$ + $(CH_3)_3N$
Concentraţia soluţiei, M/l	1/100	1/100	–	1 + 0,07	1 + 0,07
Ca total, mM/l	0,17	0,95	0,525	4,6	0,564

Bibliografie

1.BELCU, M. şi PINCOVSCHI, E., Rev. Chim. Bucureşti, 42, nr. 6-7, 1991, p. 304.

2.GREENWALD, I., J.Biol. Chem., 141, 1941 p. 789.

3.HESTER, R.E. şi PLANE, R.A., J. Chem. Phys., 40, nr.2, 1964, p. 411.

4.BELL, R.P. şi GEORGE, J.H.B., Faraday Soc. Trans., 49, 1953, p. 619.

5.KILDE, G.Z., Anorg. Chem. 218, nr. 2, 1934, p. 113

6.CONNICK, R.E. şi TSAO, M.S., J.Am. Chem. Soc. 76 nr. 21, 1954, p. 5 331.

7.REARDON, E.J., Chem.Geol., 18, 1976, p.309.

8.DAVIES, C.W. şi HOYLE, B.E., J.Chem. Soc., nr.12, 1953, p.4134.

9.CHIGTAI, A., MARSHALL, R. şi NANCOLLAS, G.H., J. Phys. Chem., 72, 1968, p.208.

10.WISE, W.C.A. şi DAVIES, C.W., J.Chem. Soc., 1938, p.273.

11.SCHUBERT, J. şi LINDENBAUM, A. J., Am. Chem. Soc., 74 nr.14, 1952, p.3 529.

12.NANCOLLAS, G.H., „Interactions in Electrolyte Solutions", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.

13.FAURHOLT, C., J. Chim. Phys., 22, 1925, p.1.

14.LITEANU, C. şi HOPÂRTEAN, E. „Chimie analitică cantitativă-volumetria", ed. VI, Ed. Didactică - Bucureşti, 1972, p.591.

Intrat în redacţie: 6.IV.1990

GHEORGHE - ALEXANDRU MATEESCU
FLORIN SIMEDREA
CARMENCITA-DOINA MATEESCU

Studiul structurii şi al conţinutului de zgură din aliajele bateriilor acide cu plumb

C.Z.: 669.046.584 : 621.355.2

This paper presents the results got by slag inclusion visualization in the alloys used for the acid, lead battery grids and proposes quantitative estimation formulae for the slag content in the alloy, based on a metallographic method.
The alloy structure is also presented as function of the alloy elements.

В работо представлен синтез некоторых красителей производные бромаминовой кислоты и 2-фенилсулъфониламино-4-хлор-5-аминотолуола Полученные красители были анализированы ИК спектроскопией и видимо. Устойчивости крашений полизфирных и шелковых тканъев имеют хорошие значения при свете, мойке и теплообработках.

Aliajele subeutectice Pb-Sb se folosesc pentru turnarea grătarelor pentru plăcile pozitive şi negative din acumulatoarele plumb-acid sulfuric, grătare care trebuie să îndeplinească condiţii de rezistenţă mecanică, porozitate redusă, rezistenţă la coroziunea chimică şi electrochimică.

Orice defect datorat compoziţiei chimice a materialului, incluziunilor de zgură, crăpături, defecte de turnare, reduce durata de viaţă a grătarelor şi implicit a acumulatorului.

Din acest motiv, pe lîngă conţinutul scăzut de impurităţi, aliajul trebuie să aibă un conţinut scăzut de zgură înglobată.

În practica metalurgică se defineşte drept zgură, topitura de oxizi ai impurităţilor şi combinaţiilor acestora cu fondaţii care se ridică la suprafaţa băii metalice în timpul proceselor metalurgice. Zgurile cele mai frecvente în metalurgia plumbului sînt cele silicioase. Ca elemente de compoziţie acestea conţin: Pb, Cu, ZnO, SiO_2, FeO, CaO, MgO, Al_2O_3 în diferite proporţii.

Plumbul din zgură este repartizat astfel:
-10% sub formă de metal;
-60% sub formă de sulfură (PbS);
-30% sub formă de silicaţi şi oxizi.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute la vizualizarea incluziunilor de zgură în aliajele Pb-Sb utilizate pentru producerea grătarelor pentru baterii şi estimarea cantitativă, printr-o metodă metalografică, a conţinutului de zguri din aceste aliaje. Se continuă determinările din lucrările [1-3].

Partea experimentală

S-a urmărit vizualizarea incluziunilor de zgură în aliajele Pb-Sb destinate producerii de grătare pentru bateriile acide cu plumb şi estimarea cantitativă, printr-o metodă metalografică, a conţinutului de zguri din aceste aliaje (conţinut de stibiu între 1 - 9%).

S-a avut în vedere identificarea corectă a zgurii pe imaginea metalografică, astfel încît ea să nu fie confundată cu cea a altor eventuale defecte (găuri) de material, deşi şi aceste defecte au un rol important privind proprietăţile de turnare ale aliajelor.

Pentru atacul metalografic, probele (schliffuri metalografice) au fost tăiate astfel încît să se obţină suprafeţe plane. Prelucrarea prin şlefuire şi polisare este laborioasă datorită durităţii mici a aliajelor de plumb.

Polisarea se face cu alumină de 0,05 μm pe un strung optic la viteze mici ale tamburului.

Suprafaţa polisată se prezintă uniform, fără defecte observabile la microscopul optic. După şlefuire proba a fost tratată cu alcool etilic sau acetonă şi uscată în curent de aer pentru a îndepărta complet stratul polisat extrem de fin, care rămîne aderent la suprafaţa probei.

Atacul chimic al schliffurilor s-a făcut după o examinare atentă, cu microscopul optic, astfel încît să se elimine din calcul defectele de şlefuire.

Dr. ing. GHEORGHE - ALEXANDRU MATEESCU şi ing. FLORIN SIMEDREA, S.C. Acumulatorul S.A. - Bucureşti.

Ing. CARMENCITA-DOINA MATEESCU, Institutul de Fizică şi Tehnologia Materialelor - Măgurele

Atacul chimic s-a făcut cu una din soluţiile date mai jos, în funcţie de conţinutul de stibiu. Pentru punerea în evidenţă a microstructurii, timpul de atac este de cîteva secunde iar pentru macrostructură, cîteva minute. Pentru rezultate bune, se face atacul chimic alternativ cu polisarea pe alumină 0,05 μm.

Aliajele cu conţinut de stibiu, mai mic de 2%, se tratează cu o soluţie de 100 părţi acid acetic glacial şi 10 părţi perhidrol 30%, timpul de atac fiind 10 - 30 min.

Pentru aliajele cu conţinut de stibiu mai mare de 2% se utilizează un amestec de 3 părţi acid acetic glacial şi 1 parte perhidrol 30%. Se atacă timp de 6 - 15 s şi se usucă cu alcool etilic.

S-a utilizat şi un preparat din 15g molibdat de amnoniu dizolvat în 100 ml apă distilată, amestecată în părţi egale cu o soluţie de 6 părţi HNO_3 concentrat în 4 părţi apă distilată.

După atacul chimic, mîzga se îndepărtează printr-o spălare energică cu apă şi ştergere cu acetonă. Dacă această mîzgă aderentă şi de dimensiuni submicronice rămîne pe probă, structura şi defectele vor fi mascate.

După curăţare chimică şi uscare a urmat o polisare pe pîslă uscată, pînă cînd probele au devenit lucioase, permiţînd o observare bună în lumină reflectată.

Pentru determinări s-a utilizat un microscop tip Carl Zeiss Yena cu posibilitate de deplasare precisă a masei, astfel încît să putem explora riguros o suprafaţă de probă bine precizată, deoarece cantităţile de zgură sînt mici şi statistica nu se poate face pe fotografii.

Fotografiile au servit pentru vizualizarea incluziunilor de zgură, oferindu-ne în acelaşi timp posibilitatea descrierii aspectului şi structurii acestora. Setul de fotografii obţinut pentru aliajele testate poate fi pus la dispoziţia celor interesaţi de autorii acestei lucrării.

Rezultate şi discuţii

Probele pe care s-au efectuat determinările au fost aliaje experimentale (cele cu conţinut de stibiu sub 2%) sau aliaje utilizate în mod tradiţional pentru confecţionarea grătarelor pentru baterii (cu conţinut de stibiu între 2,75 şi 9%).

Pe majoritatea probelor (mai ales cele cu stibiu peste 2,75%) s-au putut identifica defecte datorate incluziunilor, dar au fost şi schliffuri pe care asemenea defecte nu au putut fi vizualizate, probabil, conţinutul de zgură fiind mic şi repartizat neuniform în masa aliajului.

Cînd s-a determinat structura aliajelor (în fractură) s-a constatat că un rol important îl are conţinutul în celelalte elemente de aliere (Cu, As, Se, Ag, Sn).

În imaginile aliajelor testate se observă prezenţa unor zguri cu aspect sticlos. La măriri mai mari, "petele" de zgură se detaşează net pe suprafaţa mai deschisă la culoare a aliajului.

Grăunţii de incluziuni au dimensiuni neregulate, majoritatea situîndu-se între 5 - 80 μm.

Prin defocalizarea obiectivului se poate observa chiar microstructura "grăuntelui" de zgură. Pe suprafaţa aliajului apar însă, după atacul chimic şi pitchuri, rezultate, probabil, în urma deplasării din locul respectiv a unui grăunte de material străin.

La statistica pe dimensiuni care s-a efectuat, s-a considerat că aceste pitchuri pot fi asimilate cu zgura.

Greutatea specifică pentru zgurile din pirometalurgia plumbului este dată în lucrările de specialitate [4 -6] între valorile 3,4 - 3,66 g/cm^3. Determinările efectuate pentru zgurile produse în cazul aliajelor pentru baterii au dus la greutatea specifică de 3,60 g/cm^3.

S-a realizat o statistică pe dimensiuni a particulelor de zgură de pe o porţiune exact determinată din suprafaţa schliffului.

Pentru a însuma un număr suficient de mare de particule s-au pregătit pentru fiecare aliaj 4 schliffuri de 1 cm^2.

Rezultatele statisticii sînt prezentate în tabelul 1.

Notînd cu M_z = masa zgurii
ρ_z = greutatea specifică a zgurii
V_z = volumul zgurii

se poate determina masa zgurii:

$$M_z = r_z \cdot V_z \qquad (1)$$

Volumul total de pe o suprafaţă egală cu unitatea:

$$V_z = \sum_{i=1}^{N} n_i \cdot d_i^3 \qquad (2)$$

deci:

$$M_z = \rho_z \cdot \sum_{i=1}^{N} n_i \cdot d_i^3 \qquad (3)$$

Dimensiunea medie a particulelor de zgură se poate calcula după formula:

$$d_{med} = \frac{\sum_{i=1}^{N} n_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^{N} n_i} \qquad (4)$$

Această dimensiune se va lua în consideraţie la calculul volumului de aliaj pentru care s-a calculat cantitatea totală de zgură:

$$V_a = S_a \cdot d_{med} \qquad (5)$$

unde:

V_a este volumul probei de aliaj

S_a - suprafaţa aliajului (este determinată practic)

ρ_a - greutatea specifică a aliajului; se poate găsi în tabele în funcţie de conţinutul de stibiu.

Masa aliajului va fi:

$$m_a = V_a \cdot \rho_a = S_a \cdot d_{med} \qquad (6)$$

Procentul de zgură din probă va fi:

$$\%\text{zgură} = M_z/m_a \cdot 100 \qquad (7)$$

Tabelul 1

PREZENTAREA REZULTATELOR STATISTICE LA DETERMINAREA ZGURII DIN ALIAJE

Diametrul particulei, d_i, µm	d_1	d_2	d_3	....	d_N
Numărul de particule, n_i	n_1	n_2	n_3	....	n_N
Volumul particulei	$\frac{\pi}{6} d_1^3$	$\frac{\pi}{6} d_2^3$	$\frac{\pi}{6} d_3^3$	....	$\frac{\pi}{6} d_N^3$
$n_i d_i$	$n_1 d_1$	$n_2 d_2$	$n_3 d_3$	....	$n_N d_N$

Tabelul 2

STSTISTICA PE DIMENSIUNI PENTRU O PROBĂ DE ALIAJ CU: 4,27% Sb, 0,056% Cu ŞI 0,130% As

a, µm	20	40	60	80	100	120	Total
n	84	109	47	28	7	1	$\sum_{i=1}^{N} n_i = 276$
nd	1680	4360	2820	2240	700	120	$\sum_{i=1}^{N} n_i d_i =$ 11920
V, µm (part)	$4,2 \times 10^3$	$33,5 \times 10^3$	113×10^3	268×10^3	$52,3 \times 10^3$	$904,3 \times 10^3$	
V, µm (total)	$352,8 \times 10^3$	$3651,5 \times 10^3$	5311×10^3	7504×10^3	$366,1 \times 10^3$	$904,3 \times 10^3$	$\frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^{N} n_i d_i^3 =$ $18,089 \times 10^6$

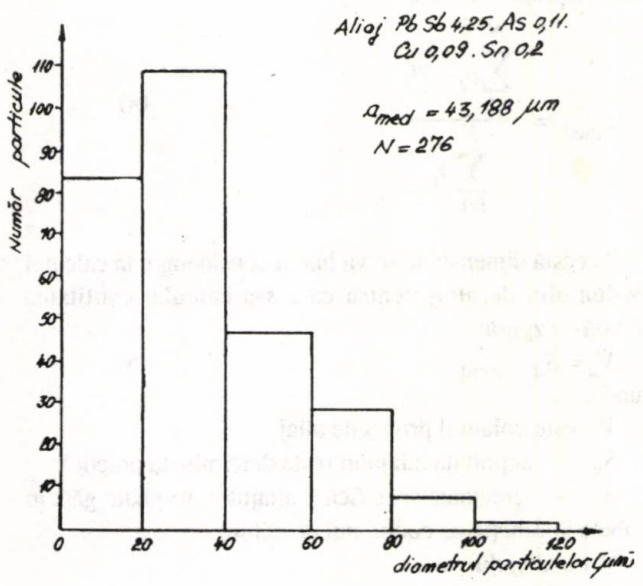


Fig. 1. Nomograma apariţiilor de zgură în aliajul cu compoziţia: Pb - 4,25%Sb - 0,09%Cu - 0,11%As - 0,2%Sn

Pentru determinările care sînt prezentate în tabelul 2, d_{med} = 43,188 µm iar procentul de zgură determinat, conform relaţiilor prezente, este 1,31%.

În figura 1 se redă nomograma apariţiilor de zgură din lotul respectiv.

Numeroasele determinări efectuate arată că dimensiunile cele mai probabile ale grăunţilor de zgură sînt cuprinse în domeniul de la 20 la 40 µm.

Din compararea microstructurilor în fractură a două probe, care se deosebesc în primul rînd, prin conţinutul le stibiu (2,75% şi respectiv 9% Sb), apare evident rolul determinat al acestuia în modul de cristalizare.

Aliajul cu 2,75% Sb prezintă o reţea în care grăunţii sînt mari şi au formă rotundă, mai puţin dendritică, faţă de cei din aliajul cu 9% Sb.

Modul de cristalizare este, de asemenea, determinat de cantitatea şi natura celorlalte elemente de aliere[7 - 12].

Astfel, arsenul, adaugat în aliajele cu conţinut redus de stibiu (2,75%), asigură obţinerea unei structuri uniforme cu particule sferice mari, îmbunătăţind astfel curgerea caracteristică a aliajului, în timp ce, argintul adăugat într-un aliaj cu conţinut mai ridicat de stibiu (9%) determină o structură uniformă, o împletitură de granule şi "ace" mici, îmbunătăţind rezistenţa la coroziune a acestuia.

O importanţă deosebită s-a acordat studiului microstructurii aliajelor destinate producerii grătarelor pentru bateriile fără întreţinere sau cu întreţinere redusă. Acestea sînt aliaje ale plumbului, cu 2,75% Sb, în care s-au adăugat diferiţi agenţi de nucleaţie. Conţinutul de stibiu este suficient de mic pentru a reduce gazarea bateriei în timpul încărcării şi suficient de mare pentru a împiedica fisurarea grătarelor în timpul soldificării.

Prin adăugarea agenţilor de nucleaţie se îmbunătăţeşte turnabilitatea faţă de alte aliaje cu conţinut redus de stibiu.

Aliajul este constituit dintr-o matrice de plumb (de culoare închisă pe fotografie) înconjurată de o reţea a eutecticului Pb-Sb-As (alb). Forma grăunţelor este în general rotundă

Eutecticul conţine mai multe particule globulare mari faţă de reţelele cristalizate în structură aciculară ale altor aliaje compatibile din punct de vedere al conţinutului de stibiu.

Aceste particule indică o îmbunătăţire a curgerii caracteristică aliajului cu această compoziţie.

Componenţii de aliere favorizează o structură granulară fină şi uniformă.

Reţeaua eutecticului asigură rezistenţa iniţială care permite ca imediat după turnare să se poată face manipularea fără distorsionări. Conţinutul de zgură al acestor aliaje a fost cel mai redus. Adăugarea unor cantităţi controlate de cupru şi arsen produc nuclee care plutesc în baia de plumb şi care iniţiază solidificarea în toată masa topiturii. Acestea produc o structură granulară-sferică, uniformă, solidificîndu-se în interiorul metalului topit. Între aceste granule sferice rămîn canale

deschise, favorizînd o umplere bună a cochilelor cu aliaj topit.

Pierderea prin zgură este mare la topituri fără/sau cu cantităţi insuficiente de cupru, arsenul avînd un efect mult mai mic de reducere a cantităţii de zgură.

Cantităţile mari de arsen modifică structura reţelei de cristalizare. Cantitatea de zgură existentă în aceste aliaje este mai mare.

În sistemul ternar Pb-Sb-Ag apar numai două tipuri de cristale şi anume cristale de amestec Pb-Sb şi seria de cristale Sb-Ag.

Cristalele din seria Ag-Sb se prezintă sub formă de ace, pe cînd eutecticul Pb-Sb este sub forma deja descrisă "globulară".

Se remarcă faptul că mici cantităţi de argint adăugate aliajelor cu stibiu (circa 0,05%) le îmbunătăţeşte acestora atît rezistenţa la coroziunea chimică [3], cît şi rezistenţa la coroziunea electrochimică [10]. Scăderea supratensiunii de degajare a oxigenului, pe grătare conţinînd argint, are influenţă în mărirea duratei de viaţă a bateriilor.

Trebuie luată în considerare şi posibilitatea de a obţine, în urma acestui efect, baterii cu întreţinere redusă.

Concluzii

1.Acest studiu a pus în evidenţă posibilitatea aprecierii cantitative a zgurii prezente în aliajele utilizate în producerea bateriilor acide cu plumb.

2.S-au vizualizat incluziunile străine în aliaje şi a fost prezentată influenţa elementelor de aliere.

3.Structura aliajelor este o funcţie directă de tipul şi cantitatea elementelor de aliere.

Bibliografie

1.MATEESCU, A.G.,şi MATEESCU, C.D., Rev. Chim. (Bucureşti) 38, nr.6, 1987, p.515

2.MATEESCU, A.G., şi MATEESCU, C.D., Rev Chim. (Bucureşti) 37, nr.10, 1986, p.906

3.MATEESCU, A.G., A V-a Consfătuire tehnico-ştiinţifică "Procese şi produse noi pentru combaterea coroziunii" 23-25 sept 1987, Piatra Neamţ

4.***Metals Reference Book, Editor Collin J.Smithells, 1976

5.I.RICK, R.M. şi PHILLIPS, A., „Structure and Properties of Alloys, McGrow Hill Booke Company, INC, 1949

6.OPREA, E., OPREA, S. şi OLARU, F. „Metalurgia plumbului, cuprului şi zincului", Ed.Tehnică, Bucureşti 1965.

7.GALGALI, R.K., VASUDERA, P.V. şi UDUPA, H.V.K., J.Electrochem. Soc. 126, nr.5, 1979, p. 725

8.ROGACHOV, T., PAPAZOV, G. şi PAVLOV D., "Progress In Batteries and Solar Cells", 2, 1979, p. 145

9.GANN, W.„Veröffentlichungen aus der Varta", Aktiengesellschaft Band 2, 1970.

10.MATEESCU, A.G. şi MATEESCU C.D. Revue Romaine de Chimie, 33, nr.6, 1988, p. 595

11.HOFMANN, W., "Blei und Bleilegierungen" Springer-Verlag, Berlin, 1962

12.ARDUINI, L., BIFFI, D. şi ARLAUCH, A. şi MARCHETTO, M., La fonderia italiana nr.11, 1980, p. 299

13.HENBNER, U., şi UEBERSCHAER, A., Metallwissenschaft und Technik, nr.9, 1977, p.963

Intrat în redacţie: 14.1.1991.

SOCIETATEA DE CHIMIE ANALITICĂ DIN ROMÂNIA

Filiala din Cluj-Napoca

Anunţă,

A 11-A CONFERINŢĂ NAŢIONALĂ DE CHIMIE ANALITICĂ

ce va avea loc în perioada 24-25 septembrie 1992 în cadrul Universităţii din Cluj-Napoca.

Cei ce doresc să participe la această manifestare ştiinţifică sînt rugaţi să trimită pînă la data de 15 mai 1992 un rezumat, de maximum o pagină. pe adresa: str. Arany Janos nr.11 la dl. dr. lector Costel Sîrbu.

Adresa este următoarea: Universitatea din Cluj-Napoca str. Arany Janos nr.11, cod poştal 3400, telefon 95/116101, Fax: 405-11 1905.

Comitetul de organizare

LIGIA STOICA
RODICA CĂTUNEANU

Separarea prin flotaţie a agenţilor tensioactivi din ape reziduale

C.Z.: 661.185 : 628.3

The paper presents the LABS (linear alkylbenzene sodium sulphonate, C≥12) type anionic detergent separations conditions, using the dissolved air flotation method: optimum pH, coagulant consumption, detergent concentration. The optimum conditions established on synthetic samples are reproduced, with good results, on waste water samples (R>95%).

В работе рассматриваются условия выдсления анионного детергента типа LABS (натриевый погонный алкилбензенсулъфонат, C ≥ I2) флотацией с растворенным воздухом; pH оптималъиый, расход к агуянта, концентрация детергента. Оптималъные условия установленные на синтетческих образцах хорошо возпроизводятся на образцы сточных вод (R > 95%).

Apele reziduale din industriile chimică, electronică, textilă etc., conţin cantităţi variabile de agenţi tensioactivi, substanţe ce trebuie îndepărtate, pentru ca apele să poată fi deversate în emisar.

În literatură se întîlnesc numeroase date cu privire la îndepărtarea agenţilor tensioactivi din ape, date care se referă la procedee simple sau complexe, toate avînd la bază structura amfolitică a moleculelor lor. Aceste procedee pot fi grupate în: metode de adsorbţie pe cărbune activ; coagularea adsorbtivă pe geluri de $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, gel de silice, suporturi poroase polimerice [1-7], coagulare - flotaţie [8], flotaţie cu aer dizolvat [2,9] ş.a.

În ultima vreme un accent deosebit se pune pe separarea prin flotaţie cu aer dizolvat, de aceea, în cadrul prezentei lucrări, se aplică această metodă în epurarea apelor impurificate cu agenţi tensioactivi anionici.

Substanţe tensioactive anionice de tip alkilarilsulfonat de sodiu (AAS,LABS) formează specii insolubile cu ioni metalici Ca^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, specii care, prin hidrofobie avansată datorată şi lanţului hidrocarbonat (C≥12), se pot concentra în spuma rezultată la flotaţie.

Astfel, la introducerea unui ion $[M(OH_2)_y]^{x+}$, unde M poate fi Fe^{3+} într-o soluţie ce conţine un detergent anionic, se presupune o interacţiune cation-surfactant cu formarea unor specii insolubile, proces ce depinde de energia liberă şi de valoarea *p*H-ului. Astfel, la *p*H mic, cînd hidroliza este minimă, forma $[M(OH_2)_y]^{x+}$ poate fi mai stabilă decît produsul pe care-l poate forma cationul metalic cu detergentul, existînd un anumit *p*H la care flotaţia ionică se realizează cu randament maxim.

Date din literatură [2, 10] arată că în flotaţia ionică şi în flotaţia precipitatelor, la valori mici ale *p*H-ului se pot forma specii insolubile ale acizilor graşi sulfataţi şi sulfonaţi, dacă aceştia sînt în forma lor ionizată.

Studiile efectuate asupra proprietăţilor soluţiilor diluate de substanţe superficial active au demonstrat că acestea se comportă ca electroliţi. Domeniul de concentraţii al substanţei tensioactive la care se semnalează modificări ale unor proprietăţi este denumit concentraţie critică micelară (c.m.c) [1, 2, 11].

Dr. ing. LIGIA STOICA şi dr. ing. RODICA CĂTUNEANU, Institutul Politehnic - Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

Partea experimentală

Metodologie

Acest studiu urmăreşte stabilirea condiţiilor optime de îndepărtare a detergenţilor anionici de tip LABS din apele reziduale ale fabricilor producătoare de detergenţi, prin metoda flotaţiei cu aer dizolvat.

Prima etapă a cercetării s-a efectuat pe soluţii sintetice.

S-a preparat o soluţie stoc de detergent anionic tip LABS (C ≅ 12) de concentraţie 5,0 g/l, din care s-au obţinut soluţii cu concentraţii 0,15-3,0 g/l. Soluţiile de detergenţi de diverse concentraţii au fost tratate sub agitare cu reactivi coagulant - adsorbanţi, reglîndu-se *p*H-ul pînă la valorile de formare a speciilor hidrofobe. Flotaţia cu aer dizolvat s-a efectuat într-o celulă de flotaţie prezentată într-o lucrare anterioară [12].

Concentraţia detergentului, înainte şi după flotaţie s-a determinat prin metoda spectrofotometrică cu albastru de metilen utilizîndu-se spectrofotometrul SPECOL.

Controlul *p*H-ului s-a efectuat cu *p*H-metrul MV-85.

Randamentul de separare R (%) se calculează cu

$$R\% = \left(1 - \frac{C_t}{C_o}\right) 100 \qquad \text{sau} \qquad R = \left(1 - \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_o}\right)$$

relaţia:

unde:

C_o este concentraţia iniţială a detergentului, mg/l;

C_t – concentraţia după flotaţie a detergentului, mg/l;

ε_o – absorbanţa soluţiei de detergent cu concentraţia C_o, după tratare cu albastru de metilen;

ε_t – absorbanţa soluţiei de detergent, cu concentraţia C_t, după tratarea cu albastru de metilen.

Regimul de reactivi şi stabilirea pH-ului optim

Agentul tensioactiv de tip anionic testat în studiul întreprins este liniar alchilbenzen sulfonat de sodiu (LABS) cu C≅12, datorită faptului, că acesta este prezent în apele reziduale de la fabricile de detergenţi.

Studii preliminare de separare a substanţelor tensioactive din apele reziduale prin metoda coagulării adsorbtive, au relevat posibilitatea folosirii drept coagulant a speciilor: $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $FeCl_3$. Pornind de la aceste date, în cercetarea de faţă s-a utilizat drept reactiv de coagulare $FeCl_3$ soluţie 50%, iar ca reactiv pentru corectarea *p*H-ului, $Ca(OH)_2$ soluţie 10% şi var-sodat preparat din 100 g CaO, 20 cm^3 soluţie KOH 50% pentru 1 l soluţie.

Ordinea de adăugare şi consumul de reactivi a urmărit să asigure precipitarea totală a detergentului cu cationul introdus Fe(III) urmată de flotaţia la un *p*H optim a precipitatului cu hidrofobie avansată (datorită lanţului hidrocarbonat provenit din LABS).

În experimentările efectuate pentru stabilirea *p*H-ului optim s-au folosit soluţii de LABS cu concentraţia de 800 mg/l, cu *p*H-ul iniţial 8,5.

Soluţiile astfel preparate s-au tratat sub agitare cu $FeCl_3$ soluţie 50%, pînă la coagularea şi separarea fazelor, la *p*H 2,0 - 2,2. După o agitare de 2-3 min se corectează *p*H-ul cu suspensie apoasă de $Ca(OH)_2$, soluţie 10%, urmînd o altă agitare de 2-3 min, după care, proba s-a trecut în celula de flotaţie. Apa folosită pentru diluţia probei din celula de flotaţie a fost presurizată în prealabil la 4 atm. Prin destinderea la 1 atm. se eliberează o cantitate de aer suficientă concentrării într-o spumă densă a coagulatului.

După concentrarea în spumă a precipitatului format de detergent cu speciile Fe(III) în domeniul de *p*H stabilit cu $Ca(OH)_2$ s-au prelevat probe din soluţia apoasă pentru stabilirea eficienţei separării detergentului prin determinarea cu albastru de metilen a detergentului anionic rezidual.

Rezultatele cercetărilor efectuate pentru stabilirea *p*H-ului optim de flotaţie sînt prezentate în tabelul 1.

Datele experimentale stabilesc două domenii de *p*H la care eficienţa separării prin flotaţie este maximă: un domeniu în mediul acid *p*H=5,5-5,7 şi cu randament de separare de 88-94% şi un domeniu în mediul bazic *p*H=10,5-11,5 cu randamentul de 89,98%.

Din studiul acestor date s-a presupus că şi speciile Ca(II) pot precipita detergentul în competiţie cu speciile Fe(III), aceasta rezultînd şi din datele următoare referitoare la stabilirea consumului de reactiv coagulant.

Tabelul 1

*p*H-ul OPTIM DE FLOTAŢIE

Nr. probă	Consum de reactivi				*p*H flotaţie	Caracteristicile probei după flotaţie		R %
	mg/$V_{probă}$		mg/l probă					
	$FeCl_3$	CaO	$FeCl_3$	CaO		C_t, mg/l	*p*H	
1.	500	460	1650	1518	5,5	46,25	5,7	94,2
2.	400	480	1320	1584	5,7	92,5	6,0	88,4
3.	500	750	1650	2475	6,0	97,5	5,6	87,8
4.	500	480	1650	1584	8,8	87,25	8,9	89,1
5.	600	500	1980	1650	9,9	52,5	10,5	93,4
6.	600	800	1980	2400	11,0	11,25	11,6	98,6

Caracteristicile probei luate în lucru: V=0,3 l; C_o=800 mg/l; *p*H=8,8

Stabilirea consumului de coagulant

După stabilirea *p*H-ului optim, s-a urmărit determinarea consumului optim de coagulant utilizîndu-se aceleaşi probe cu concentraţia în LABS de 800 mg/l. Din datele prezentate în tabelul 2, se constată că cele mai bune randamente de separare se obţin la rapoartele molare: detergent: $FeCl_3$ = = 2,3:12,2, respectiv 2,1 g $FeCl_3$/1g detergent.

Stabilirea concentraţiei de detergent

Ţinînd seama de faptul că apele reziduale din secţiile de detergenţi pot atinge concentraţii de maxim 8 000 mg/l, iar efluentul general poate conţine detergent pînă la 1 000 mg/l, s-a urmărit verificarea condiţiilor optime de *p*H şi coagulant pe concentraţii variabile de detergent. Din datele prezentate în tabelul 3 se constată că pe domeniul de concentraţii în detergent de 200-800 mg/l flotaţia asigură randamente de separare ridicate, între 82--89%, iar la concentraţii ce depăşesc 800 mg/l randamentele de separare sînt mai mari, $R > 90\%$.

Un alt factor care are influenţă asupra separării detergentului îl constituie agitarea. De aceea s-a urmărit şi stabilirea unui timp optim de agitare, în condiţiile adăugării cantităţii optime de coagulant.

Din datele experimentale s-a stabilit că la o concentraţie în detergent de 800 mg/l, doza de $FeCl_3$ este de 1 320-1 650 mg/l adăugată sub formă de soluţie 50% în timp de 3-5 min, iar pentru concentraţii de 3 200 mg/l timpul de agitare la adăugarea a 5 280 mg/l $FeCl_3$ este de 3 min.

La agitare s-a folosit un agitator electric cu palete cu turaţia de 1 000 ture/minut.

Separarea detergentului LABS din apele reziduale.

Condiţiile optime de separare a detergentului stabilite pe soluţii sintetice s-au reprodus pe trei probe de ape reziduale, provenite din industria chimică, cu un conţinut în detergenţi de 800-8 000 mg/l.

Considerînd condiţiile optime stabilite anterior pentru *p*H cuprins între 10,5 şi 11,5 s-au verificat consumurile de reactivi coagulanţi şi regulator de *p*H precum şi raportul $V_{probă}$: $V_{apă}$ (tabelul 4). Probele 1-7 şi 1-12 sînt efectuate în aceleaşi condiţii, cu excepţia timpului de maturare care a fost de 5-10 min.

Se constată că o creştere a timpului de maturare nu duce la o creştere semnificativă a randamentului de separare.

Din datele prezentate în tabelele 4 şi 5, pentru probele I şi II, se remarcă randamente ridicate de separare la un consum de $FeCl_3$ de 400-500 mg/l şi var sodat de 3 300-4 125 şi

Tabelul 2

CONSUMUL OPTIM DE COAGULANT

Nr. probă	Consum de reactivi				*p*H flotaţie	Caracteristicile probei după flotaţie		*R* %
	mg/$V_{probă}$		mg/l	probă				
	$FeCl_3$	CaO	$FeCl_3$	CaO		*Ct*, mg/l	*p*H	
1.	750	500	2475	1050	5,9	78,5	6,0	90,2
2.	500	460	1650	1518	5,5	46,25	5,7	94,2
3.	400	480	1320	1584	5,7	92,5	6,0	88,4
4.	300	575	990	1900	5,8	90,0	6,1	88,7
5.	200	600	660	1980	5,6	155,0	6,4	80,6

Caracteristicile probei luate în lucru: V=0,3 l; C_0=800 mg/l; *p*H=8,8

Tabelul 3

CONCENTRAŢIA DETERGENTULUI

Nr. probă	Caracteristicile probei			Consum de reactiv				*p*H flotaţie	Caracteristicile probei după flotaţie		*R*%
	Co, mg/l	*p*H	$V_{probă}$	mg/$V_{probă}$		mg/$l_{probă}$			*Ct*, mg/l	*p*H	
				$FeCl_3$	KOH	$FeCl_3$	KOH				
1.	200	8,0	0,3	100	140	330	462	5,8	34,2	6,2	82,9
2.	400	8,3	0,3	200	150	660	495	5,8	41,6	6,3	89,6
3.	800	8,5	0,3	400	168	1320	554	5,5	130,0	5,3	83,7
4.	1600	8,9	0,3	800	356	2640	1155	5,6	93,75	6,5	94,1
5.	3200	9,1	0,3	1600	374	5280	1234	5,9	125,0	6,3	96,1

Tabelul 4

CONDIŢIILE OPTIME DE SEPARARE A DETERGENTULUI LABS DIN APELE REZIDUALE
PROBA I*

Nr. probă	$FeCl_3$(I)		Reglare pH(II)		Agitare min.		pH flotaţie	V_{pr}/V_{H_2O}	Caracteristicile probei după flotaţie		R%
	mg/ V_{pr}	mg/l	CaO, mg/l	KOH mg/l	I	II			Ct, mg/l	pH	
1.	400	1320	2640	264	3	3	10,5	3:1	16,9	10,1	98,31
2.	500	1050	3300	330	3	3	10,9	2:1	15,8	10,4	98,45
3.	400	1320	3300	330	3	3	11,65	2:1	12,9	10,7	98,71
4.	400	1320	2805	280	3	3	9,8	2:1	19,3	9,8	98,07
5.	400	1320	2640	264	3	3	11,15	3:2	14,8	10,7	98,52
6.	400	1320	2970	297	3	3	10,2	3:1	22,33	10	97,77
7*.	400	1320	2640	264	3	3	10,85	2:1	18,36	10,1	98,17
8.	400	1320	3135	313,5	3	3	10,85	3:2	14,4	9,95	98,56
9.	400	1320	2640	264	3	3	10,85	3:1	16,9	9,9	98,31
10.	500	1560	3135	313,5	3	3	10,85	2:1	15,8	10	98,45
11.	500	1560	3135	313,5	3	3	10,85	2:1	18,8	10	98,12
12*.	400	1320	3300	330	3	3	11,15	2:1	13,9	10,2	98,61

* Proba I are un conţinut de 1 000 mg/l LABS

Tabelul 5

CONDIŢIILE OPTIME DE SEPARARE A DETERGENTULUI LABS DIN APELE REZIDUALE
PROBA II*

Nr. probă	$FeCl_3$(I)		Reglare pH(II)		Agitare min.		pH flotaţie	V_{pr}/V_{H_2O}	Caracteristicile probei după flotaţie		R%
	mg/ V_{pr}	mg/l	CaO, mg/l	KOH, mg/l	I	II			Ct, mg/l	pH	
1.	400	1320	3465	346,5	3	3	10,5	2:1	3,9	10,3	99,5
2.	500	1650	4125	412,5	3	3	10,2	2:1	3,6	10,6	99,5
3.	400	1320	4290	429	3	3	11	2:1	4,8	10,8	99,4
4.	500	1650	4680	462	3	3	10,5	2:1	5,2	10,3	99,3
5.	500	1650	4125	412,5	3	3	11,8	2:1	5,4	10,5	99,3
6.	500	1650	3960	396	3	3	11	2:1	5,6	10,7	99,3

* Proba II are un conţinut de 800 mg/l LABS

Tabelul 6

CONDIŢIILE OPTIME DE SEPARARE A DETERGENTULUI LABS DIN APELE REZIDUALE
PROBA III*

Nr. probă	$FeCl_3$(I)		Reglare *p*H(II)		Agitare min.		*p*H flotaţie	V_{pr}/V_{H_2O}	Caracteristicile probei după flotaţie		*R*%
	mg/V_{pr}	mg/l	CaO, mg/l	KOHmg/l	I	II			*Ct*, mg/l	*p*H	
1.	400	1320	3300	330	3	3	11,65	2:1	6,45	10,5	99,35
2.	400	1320	3300	330	3	3	11,5	2:1	6,2	10,3	99,38
3.	400	1320	3135	313,5	3	3	13,85	2:1	14,39	10,4	98,56
4.	400	1320	3135	313,5	3	3	10,85	2:1	16,86	10,45	98,31
5.	400	1320	3200	3200	3	3	11,15	2:1	15,88	10,7	98,4
6.	400	1320	3200	3200	3	3	11,5	2:1	17,86	10,7	98,2

* Proba III are un conţinut de 8 000 mg/l LABS înainte de diluţie

Tabelul 7

APA ELIMINATĂ LA CENTRIFUGARE

Caracteristicile probei	Proba I	Proba II
Masa spumei, g	11,2534	11,8420
Masa precipitatului centrifugat, g	1,7532	1,9840
Masa apei, g	9,500	9,888
Apa separată prin centrifugare, %	84,4	83,24

330-412,5 mg/l.Proba III de apă reziduală are un conţinut în LABS de 8 000 mg/l şi nu se poate prelucra ca atare, de aceea s-a diluat proba pînă la un conţinut de 1 000 mg/l (100cm^3 probă în + 700cm^3 apă). Rezultatele pentru această probă sînt prezentate în tabelul 6.

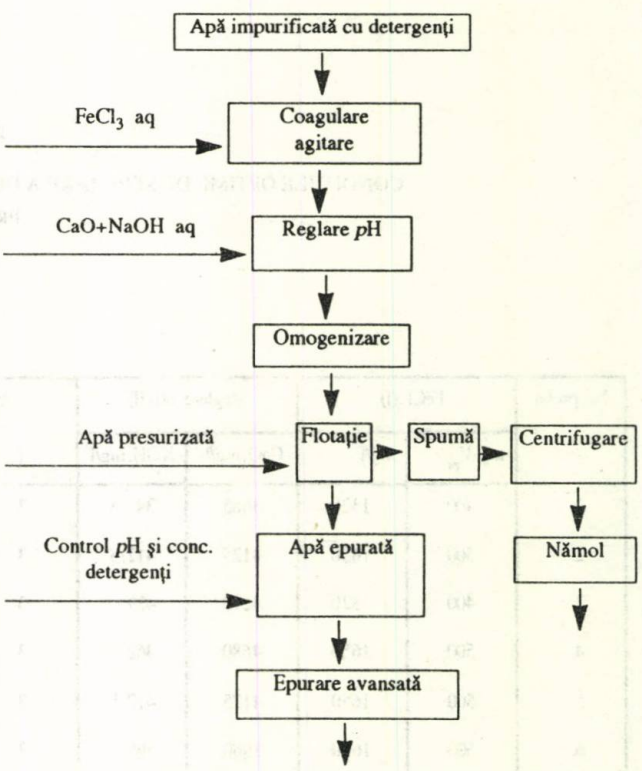
În cazul probei I s-a efectuat destinderea în două trepte, obţinîndu-se randamente de separare ridicate. Totodată s-a mai constatat că la staţionarea probei în celula de flotaţie un timp determinat (30 min), se obţine atît scăderea concentraţiei detergentului în probă cît şi reducerea volumului spumei.

Spuma rezultată la flotaţia probei II (tabelul 5) a fost supusă centrifugării timp de 5 min, cu o turaţie de 2 000 ture/min, pentru a urmări cantitatea de apă extrasă.

Rezultatele sînt redate în tabelul 7, demonstrînd că operaţia de uscare a spumei nu se justifică.

În urma cercetărilor întreprinse, pentru purificarea apelor reziduale cu conţinut ridicat în detergent de tip LABS, se propune următoarea schemă tehnologică:

Concluzii



În cercetarea întreprinsă s-a urmărit stabilirea condiţiilor optime de separare a detergentului LABS din apele reziduale pînă la obţinerea unei concentraţii sub 30 mg/l apă reziduală.

Reducerea conţinutului în detergent s-a realizat prin flotaţie cu aer dizolvat, utilizîndu-se soluţie $FeCl_3$ 50% drept coagulant, soluţie var sodat (100g CaO+20 cm^3 soluţie KOH 50% pentru 1000 cm^3) pentru reglarea *p*H-ului. Condiţiile optime propuse pentru purificarea apelor reziduale cu conţinut ridicat de detergent LABS sînt redate în tabelul 8.

Tabelul 8

CONDIŢIILE OPTIME ŞI DE PURIFICARE A APELOR REZIDUALE CU CONŢINUT DE LABS

Condiţii	Proba I	Proba II	Proba III
$FeCl_3$, mg/l	1320	1320	1320
CaO, mg/l	3300	3465	3300
KOH, mg/l	330	346,5	330
Timp agitare, minute	3 + 3	3 + 3	3 + 3
$V_{probă}$: $V_{apă\ presurizată}$	2 : 1	2 : 1	2 : 1
Timp maturare, minute	10	10	10
Timp staţionare în celulă, minute	30	30	30

Bibliografie

1. SEBBA, F., „Ion flotation", Elsevier, New York, 1962
2. STOICA, L., Teză doctorat, Institutul Politehnic Iaşi, 1978
3. SHVARTZMAN, E.S., şi colab. Kim.Teknol.Vody, 9 nr.1, 1987, p.26
4. RODRIGUEZ, M. şi colab., Acta Scient. Compost 22, 1985, p. 765
5. VALINCIUS, G. şi colab., Electrokhimia, 22, 1986, p.986
6. KIMURO, M., Mizu Shori Gijutsu, 27, nr. 7, 1986, p.485
7. VON RYBINSKI şi colab. Langmuir, 2 nr. 5, 1986, p.639
8. ASOKAVA, T. şi colab, Colloid. Polym. Sci. 264, 1986, p.1885
9. SARKER, M. şi colab, Sep. Sci. Technol, 22, nr.1, 1987, p.47
10. RUBIN, A. şi JOHNSON, A., Analyt. Chem. 39, nr.8, 1967, p.298
11. ANASTASIU, D., „Detergenţi şi alţi agenţi de suprafaţă", Ed. Tehnică, 1968
12. STOICA, L. şi colab., Rev. Chim. Bucureşti, 41, nr.7-8, 1990, p. 586.

Intrat în redacţie: 30.VII. 1991

GEORGETA BURTICĂ
RODICA PODE
VASILE PODE
AUREL IOVI

Studii pe coloane echipate cu tuf vulcanic în vederea reţinerii ionului amoniu conţinut în apă

C.Z.: 628.32

This paper presents the studies performed on columns packed with chemically modified volcanic tuff, used in ammonium ion removal from the waste waters.
In order to render evident the chemical activation influence upon the ammonium ion retention capacity, one of the columns was equipped with non modified volcanic tuff.
Three complete cycles were performed, considering the column as exhausted when the effluent concentration was close to that of the incoming flow.

Работа представляет изучение колонок, снабженные с химически модифицированном пуццоланом в вицу удаления иоиа амиония из сточных вод. Выявлсние влияния химической активации на способностъ выдержки иона аммония осуществляется снабжением немодифмцированном пуццоланом одной из колонок. Осуществляются три заполненные пикла функционирования, учитывая истощение колонки когда концентрация отходящеге раствора близка коицентрации входящеге раствора.

Problema îndepărtării sau reducerii ionului amoniu din apele reziduale este strîns legată de menţinerea echilibrului ecologic în mediul înconjurător, acesta fiind impropriu vieţii.

Metodele uzuale de îndepărtare a ionului amoniu din ape folosesc tehnica stripării, corelată cu cea a reţinerii pe schimbători de ioni. Costul ridicat al răşinilor schimbătoare de ioni a determinat găsirea altor soluţii, mai ieftine. Printre acestea, se remarcă utilizarea clinoptilolitului, care prezintă o bună selectivitate pentru ionul amoniu [1].

Într-o serie de ţări funcţionează instalaţii industriale care utilizează coloane încărcate cu clinoptilolit, în vederea reţinerii ionului amoniu din apele reziduale [2].

Studiile anterioare, referitoare la capacitatea de adsorbţie a ionului amoniu pe tuf vulcanic indigen, bogat în clinoptilolit, au condus la efectuarea de cercetări în acest domeniu [3].

Obiectul acestei lucrări îl constituie studiul pe coloane echipate cu tuf vulcanic modificat chimic, în vederea eliminării ionului amoniu din apele reziduale.

Dr. ing. GEORGETA BURTICĂ, ing. RODICA PODE, ing. VASILE PODE şi dr. ing. AUREL IOVI, Institutul Politehnic - Timişoara, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

În studiile efectuate s-a utilizat tuf vulcanic de Mirşid, de granulaţie cuprinsă între 0,3 - 0,5 mm. S-a lucrat cu coloane echipate cu tuf vulcanic modificat chimic prin tratare cu soluţii de acid clorhidric, de clorură de sodiu şi de hidroxid de sodiu.

Pentru a evidenţia influenţa activării chimice asupra capacităţii de reţinere a ionului amoniu, una din coloane a fost echipată cu tuf vulcanic nemodificat.

Cercetările de laborator s-au efectuat pe patru coloane identice, echipate astfel:

Coloana *A* - umplută cu tuf vulcanic nemodificat;
Coloana *B* - umplută cu tuf vulcanic tratat cu soluţie de HCl 2 M;
Coloana *C* - umplută cu tuf vulcanic tratat cu soluţie de NaOH 2 M.
Coloana *D* - umplută cu tuf vulcanic tratat în două trepte: soluţie de HCl 2 M, urmată de soluţie NaCl 1 M, NaOH 1 M.

În determinările experimentale s-au utilizat ape sintetice a căror concentraţie în ioni amoniu a fost de 2 mvali/dm^3, respectiv de 6 mvali/dm^3.

Lucrîndu-se cu un debit constant de alimentare al coloanelor de 15ml/min, s-au prelevat probe de efluent, în care s-a determinat concentraţia ionului amoniu. Determinarea ionului amoniu s-a efectuat conform STAS 8683 - 70, utilizîndu-se un aparat SPEKOL E K-5.

S-au realizat trei cicluri complete de funcţionare, considerîndu-se coloana epuizată atunci cînd concentraţia efluentului este apropiată de concentraţia influentului ($C = C_0$).

Între ciclurile de funcţionare s-a efectuat regenerarea tufului din coloane, utilizîndu-se soluţie de NaCl 1 M.

Rezultate şi discuţii

Sintetizarea rezultatelor obţinute în primul ciclu de funcţionare, în care s-a lucrat cu ape sintetice, a căror concentraţie în ioni amoniu a fost de 2 mvali/dm^3, a permis trasarea în figurile 1 şi 2, a curbelor de variaţie a raportului C/C_0 funcţie de V/V_{tuf}, în care:

C este concentraţia efluentului la un moment dat, mvali/dm^3;

C_0 – concentraţia iniţială, mvali/dm^3;

V – volumul total al efluentului, la un moment dat;

V_{tuf} – volumul tufului în coloane.

Pentru ciclurile 2 şi 3 de funcţionare, în care s-a lucrat cu ape sintetice, a căror concentraţie în ioni amoniu a fost de 6 mvali/dm^3, curbele, care prezintă variaţia raportului C/C_0 faţă de raportul V/V_{tuf}, sînt redate în figurile 3 - 6.

Din figurile 1 şi 2 rezultă că în ciclul 1 de funcţionare, volumul de efluent lipsit de ioni amoniu ($C = 0$), care părăseşte colana A echipată cu tuf netratat, este cel mai mic, comparativ cu volumele de efluent lipsite de amoniu care părăsesc coloanele B, C şi D. Comportare eficace prezintă tuful din coloana D, pentru care volumul de efluent de concentraţie $C = 0$ are valoarea cea mai mare.

În ciclurile 2 şi 3 de funcţionare, în care concentraţia iniţiala a fost de 6 mvali/dm^3, după cum se observă din figurile 3 - 6, valorile volumelor de efluent a căror concentraţie $C = 0$, sînt apropiate, fapt datorat aducerii tufului în aceeaşi formă, prin regenerarea coloanelor epuizate cu soluţie NaCl 1 M.

Pentru ciclurile 2 şi 3 s-au calculat valorile cantităţii de amoniu reţinut pe gram de tuf la un moment dat, funcţie de raportul C/C_0, prezentate în figurile 7 - 10.

În figura 7, corespunzătoare coloanei A în care tuful a fost activat doar prin regenerare, în ciclul 3 de funcţionare, capacitatea de reţinere a ionului amoniu s-a îmbunătăţit simţitor, spre deosebire de situaţia prezentă în coloanele echipate cu tuf modificat iniţial (fig. 8-10), în care se observă o comportare asemănătoare a tufului în cele două cicluri.

Tuful tratat cu soluţie de clorură de sodiu la regenerare suferă o decationizare, prin înlocuirea cationilor existenţi iniţial în reţeaua clinoptilolitului. În tuful din coloanele B şi D, prin tratare acidă, peste fenomenul de decationizare se suprapune şi cel de modificare a raportului Si / Al, cu influenţă asupra structurii zeolitului. În conformitate cu teoria lui Mercer şi Ames, activarea cu hidroxid de sodiu (coloanele C şi D),

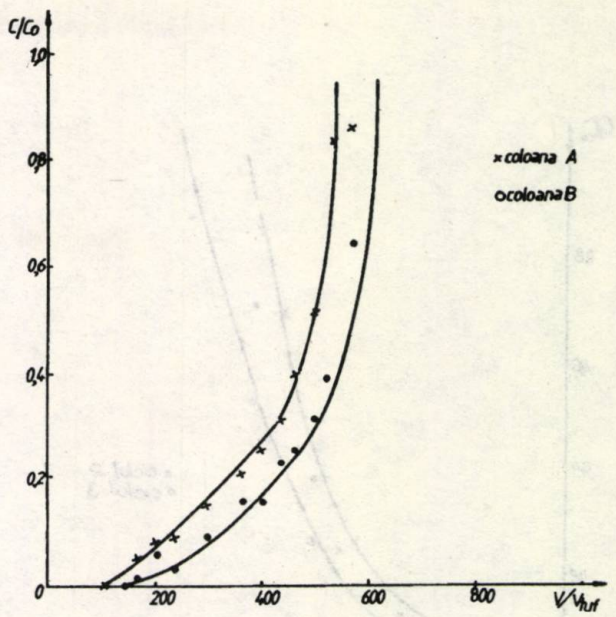


Fig. 1. Variaţia C/C_0 - V/V_{tuf}, în ciclul 1, coloanele A, B

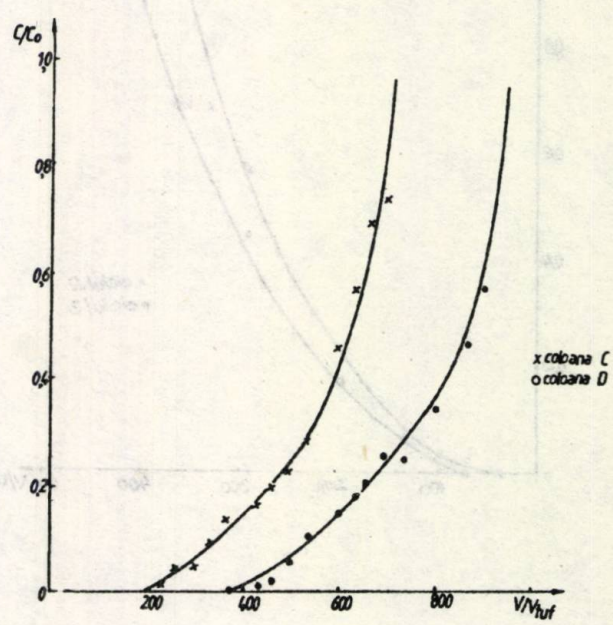


Fig. 2. Variaţia C/C_0 - V/V_{tuf}, în ciclul 1, coloanel C(x), D(o)

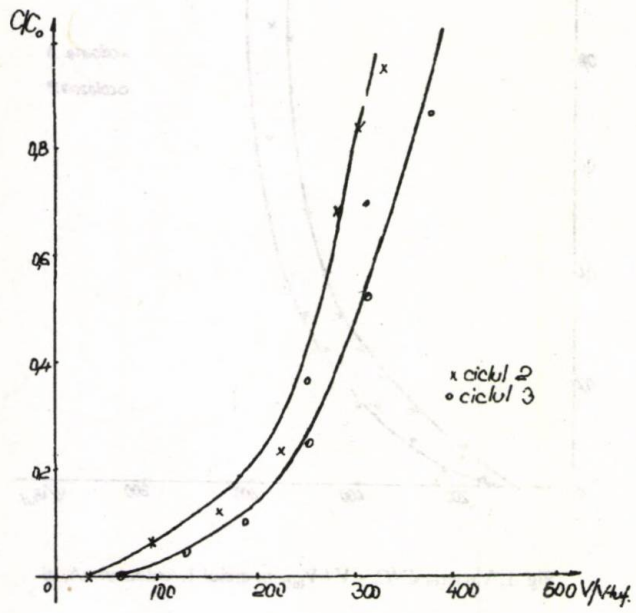


Fig. 3. Variația C/C_o - V/V_{tuf}, în ciclurile 2, 3, coloana *A*

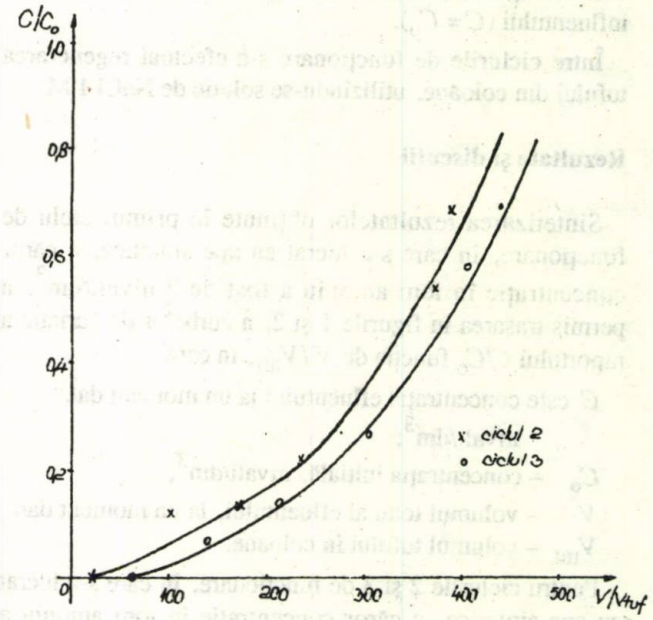


Fig. 5. Variația C/C_o - V/V_{tuf}, în ciclurile 2, 3, coloana *C*

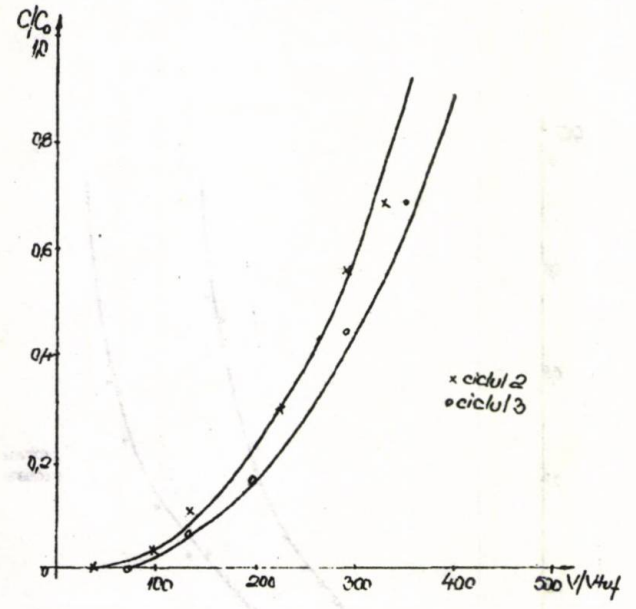


Fig. 4. Variația C/C_o - V/V_{tuf}, în ciclurile 2, 3, coloana *B*

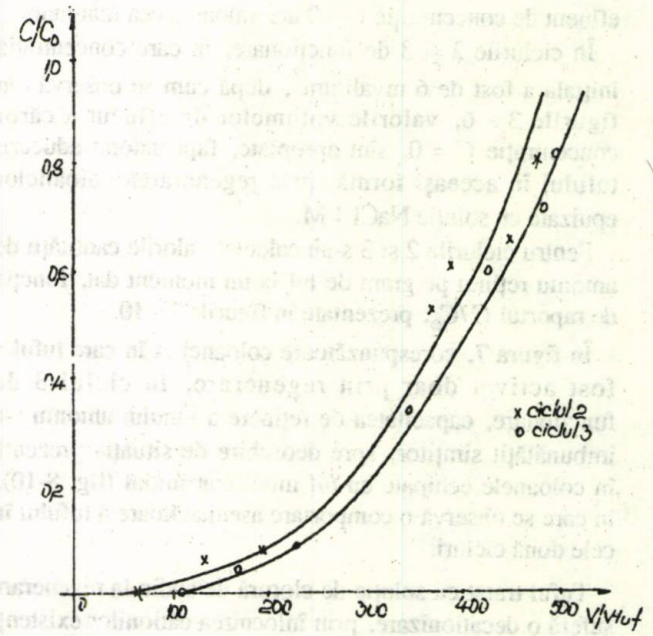


Fig. 6. Variația C/C_o - V/V_{tuf}, în ciclurile 2, 3, coloana *D*

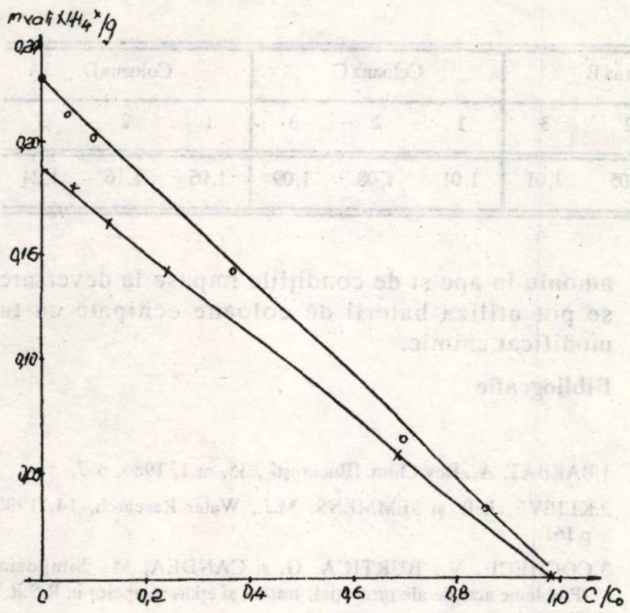


Fig. 7. Variaţia mvali NH_4^+/g tuf - C/C_0 în ciclurile 2, 3, coloana *A*

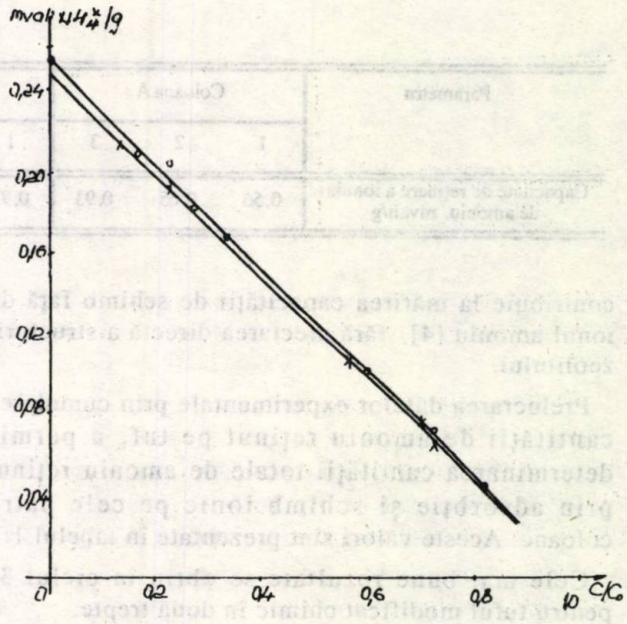


Fig. 9. Variaţia mvali NH_4^+/g tuf - C/C_0, în ciclurile 2, 3, coloana *C*

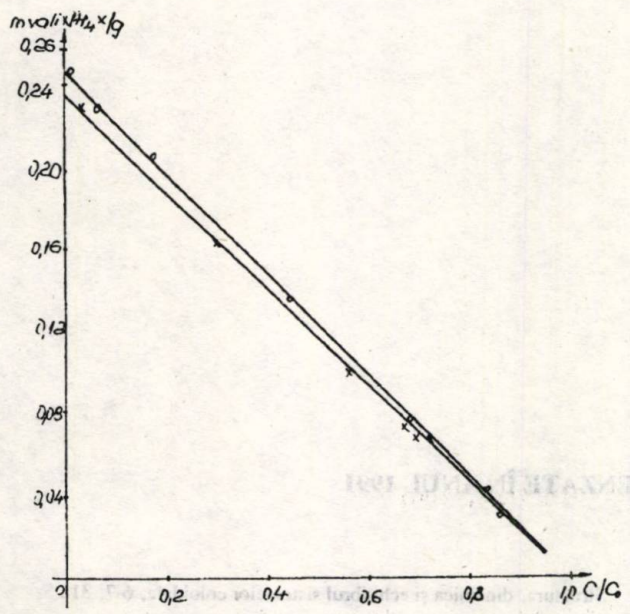


Fig. 8. Variaţia mvali NH_4^+/g tuf - C/C_0, în ciclurile 2, 3, coloana *B*

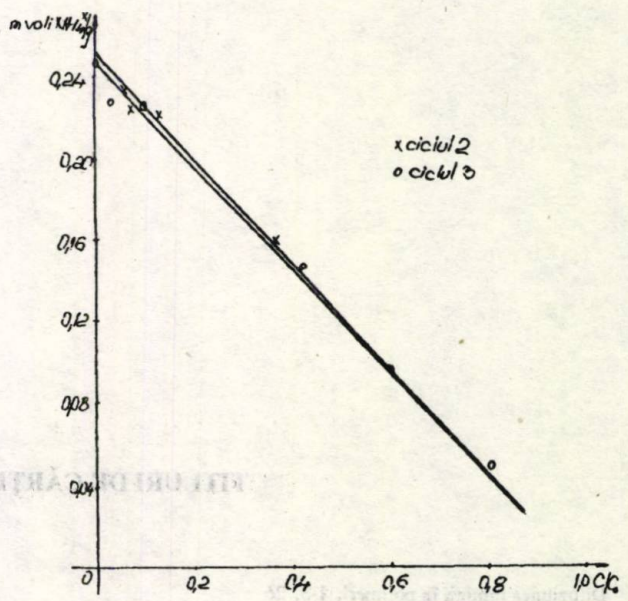


Fig. 10. Variaţia mvali NH_4^+/g tuf - C/C_0, în ciclurile 2, 3, coloana *D*

Tabelul 1

VALORILE CAPACITĂŢII TOTALE DE REŢINERE A IONULUI AMONIU, ÎN CELE PATRU COLOANE

Parametru	Coloana A			Coloana B			Coloana C			Coloana D		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Capacitate de reţinere a ionului de amoniu, mvali/g	0,56	0,65	0,93	0,93	1,05	1,01	1,01	1,08	1,09	1,05	1,16	1,24

contribuie la mărirea capacităţii de schimb faţă de ionul amoniu [4], fără afectarea directă a structurii zeolitului.

Prelucrarea datelor experimentale prin cumularea cantităţii de amoniu reţinut pe tuf, a permis determinarea cantităţii totale de amoniu reţinut prin adsorbţie şi schimb ionic pe cele patru coloane. Aceste valori sînt prezentate în tabelul 1.

Cele mai bune rezultate se obţin în ciclul 3, pentru tuful modificat chimic în două trepte.

Concluzii

Se remarcă o îmbunătăţire a capacităţii de reţinere a ionului amoniu prin tratarea chimică a tufului, capacitate care se măreşte prin regenerare.

În funcţie de concentraţia iniţială a ionului amoniu în ape şi de condiţiile impuse la deversare, se pot utiliza baterii de coloane echipate cu tuf modificat chimic.

Bibliografie

1.BARBAT, A,. Rev.Chim. (Bucureşti,, 35, nr.1, 1984, p. 7.

2.KLIEVE, J. R. şi SEMMENS, M.J., Water Research, 14, 1980, p.161.

3.COCHECI,, V., BURTICA, G. şi CANDEA, M., Simpozion "Probleme actuale ale protecţiei, tratării şi epurării apelor în R.S.R.", IV, 1984.

4.BARBAT, A., "Tufurile vulcanice zeolitice", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1989

Intrat în redacţie: 16.I.1991

TITLURI DE CĂRŢI RECENZATE ÎN ANUL 1991

Difuziunea luminii în polimeri, 1-3, 26

Comportarea macromoleculelor, 1-3, 82

Criometria, 4-5, 225

Revista anuală a industriei germane. Industria chimică şi serviciile sale, 4-5, 236

Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, 4-5, 240

Structura, dinamica şi echilibrul sistemelor coloidale, 6-7, 318

O introducere în chimia industrială, 8-9, 454

Progrese în epitaxie şi endotaxie, 8-9, 454

Principiile de bază ale tehnologiei cu membrană, 8-9, 459

Industria chimică şi furnizorii ei, 10-12, 579

Structură şi legătură atomi şi molecule, 10-12, 489

STELIAN PETRESCU

Transferul de căldură la cristalizarea din topitură

I. Modelarea matematică

C.Z.: 519.8 : 66.065.512

This paper presents the mathematical modelling of a melting film crystallization, when laid on a plane plate cooled by a cooling agent. Using the model, the crystallization time for a melted sulphur film is computed for several values of the film thicknes δ_o, K and for melted film and the cooling agent ΔT. The influence of the parameters δ_o, K and ΔT on the duration of the process is established.

В работе представляется математическое моделирование кристаллизации плёнки расплава в прямом контактке с плоской планкой, охлаждаемая холодоносителем. При помощи модели расчитывастся длителъистъ кристаллизации сернистой расплавленной пленки с некоторыми значениями толщины плёнки (δ_o), K, различием между температурой плёнки и холодоносителем (ΔT). Устанавливаетея при этом способе влияние охлаждающих парамеров δ_o, K, ΔT на длителънстъ процесса.

Cristalizarea din topitură este o metodă mult utilizată în industria chimică pentru obţinerea unor substanţe în stare solidă. Acest proces se realizează prin răcirea topiturii substanţei respective, sub formă de peliculă, în majoritatea cazurilor, în cristalizoare cu tambur, utilizîndu-se, ca agent de răcire, apa. [1, 3].

Procesul de cristalizare din topitură este alcătuit ca şi procesul de granulare, prin perlare, din trei etape, şi anume: răcirea topiturii pînă la temperatura de topire, cristalizarea (solidificarea) şi răcirea de la temperatura de topire la o temperatură mai mică. În acest caz are loc un transfer de căldură de la pelicula de topitură la agentul de răcire [4, 5].

O serie de lucrări, [6–10] existente în literatura de specialitate prezintă studiul transferului de căldură care are loc la cristalizarea din topitură, insistînd asupra etapei principale, etapa de cristalizare.

Această lucrare se referă la modelarea matematică a etapei de cristalizare în condiţiile utilizării unei pelicule de topitură, a cărei temperatură este egală cu temperatura de topire şi care cedează căldura agentului de răcire prin intermediul unei plăci metalice aflată în contact direct cu pelicula de topitură şi agentul de răcire.

Modelul matematic este utilizat pentru calculul duratei cristalizării unei pelicule de topitură de sulf de diferite grosimi, folosind un agent de răcire cu diferite valori ale temperaturii.

Teorie

Cristalizarea unei pelicule de topitură aflată pe o placă metalică plană, răcită cu un agent de răcire, implică mai multe procese elementare de transformare de fază şi transfer de căldură. Dacă temperetura topiturii este egală cu temperatura de topire a substanţei respective, procesul de cristalizare în ansamblu este format din două etape şi anume: etapa de cristalizare propriu-zisă şi etapa de răcire.

Etapa de cristalizare implică un proces de transformare de fază (solidificarea), transferul de căldură rezultat la cristalizare prin zona cristalizată, transferul de căldură

Dr. ing. STELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic - Iaşi. Facultatea de Chimie Industrială.

prin placa metalică şi transferul de căldură de la peretele metalic la agentul de răcire. Pentru stabilirea modelului matematic al etapei de cristalizare s-a conceput un model fizic al procesului, care este reprezentat grafic în figura 1.

Conform acestui model, temperatura peliculei (T_0), cît şi temperatura agentului de răcire (T_2) sînt constante în decursul procesului. Grosimea peliculei este uniformă şi nu se modifică în timp.

Transferul de căldură are loc numai după direcţia x. În aceste condiţii, se poate scrie următoarea egalitate a fluxurilor termice specifice:

$$q_c = q_1 = q_p = q_2 \qquad (1)$$

în care:

q_c este fluxul termic specific rezultat la cristalizare (solidificare);

q_1 - fluxul termic specific transferat prin zona solidificată;

q_p - fluxul termic specific transferat prin placă;

q_2 - fluxul termic specific transferat de la placă la agentul de răcire;

Pentru simplificare, relaţia (1) poate fi pusă sub forma:

$$q_c = q_1 = q_{p2} \qquad (2)$$

în care: q_{p2} reprezintă fluxul termic transferat prin placă şi de la placă la agentul de răcire.

Fluxul termic specific q_c este dat de ecuaţia:

$$q_c = -\rho_s \cdot \Delta H_s \cdot \frac{d\delta}{dt} \qquad (3)$$

în care: ρ_s este densitatea fazei solide rezultată prin cristalizare;

ΔH_s – efectul termic de cristalizare;

$\frac{d\delta}{dt}$ – viteza de avansare a frontului de cristalizare.

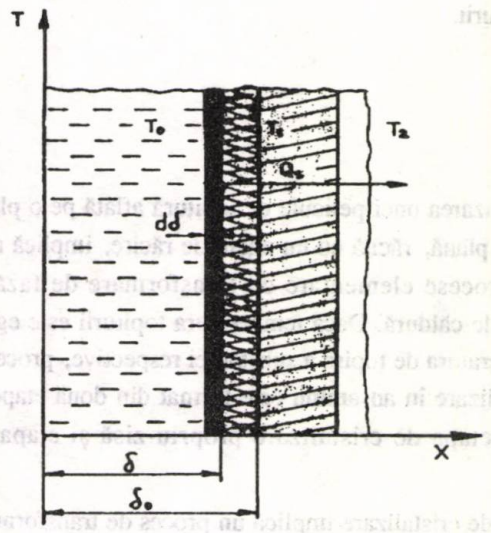


Fig. 1. Modelul fizic al procesului

Fluxul termic specific, transferat prin zona solidificată, poate fi dedus din ecuaţia conductivităţii termice [10, 11]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_s\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) \qquad (4)$$

Această ecuaţie pentru regim staţionar şi transfer unidirecţional devine:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \qquad (5)$$

Conform modelului fizic (fig.1), condiţiile la limită sînt:

$$x = \delta \ , \quad T = T_0$$
$$x = \delta_0 \ , \quad T = T_1 \qquad (6)$$

Integrînd ecuaţia (5) de două ori, se obţine:

$$T = C_1 x + C_2 \qquad (7)$$

Constantele de integrare rezultă din condiţiile la limită (6).

$$C_1 = \frac{T_0 - T_1}{\delta - \delta_0} \ ; \quad C_2 = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{\delta - \delta_0} \cdot \delta \qquad (8)$$

Substituţia expresiilor constantelor C_1 şi C_2 în (7) conduce la:

$$T = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{\delta_0 - \delta}(x - \delta) \qquad (9)$$

Fluxul termic specific transferat prin zona solidificată este dat de ecuaţia:

$$q_1 = -\lambda_s \frac{dT}{dx} = \frac{\lambda_s (T_0 - T_1)}{\delta_0 - \delta} \qquad (10)$$

În ceea ce priveşte fluxul termic specific transferat prin placă la agentul de răcire, acesta poate fi exprimat prin ecuaţia:

$$q_{p2} = K(T_1 - T_2) \qquad (11)$$

în care: K este coeficientul global de transfer de căldură prin placă şi stratul limită de partea agentului de răcire;

T_1 - temperatura la contactul zonă solidificată - placă;

T_2 - temperatura agentului de răcire.

Întrucît $q_c = q_1$, prin egalarea ecuaţiilor (3) şi (10), se obţine:

$$-\rho_s \Delta H_s \frac{d\delta}{dt} = \frac{\lambda_s (T_0 - T_1)}{\delta_0 - \delta} \qquad (12)$$

prin placa metalică şi transferul de căldură de la peretele metalic la agentul de răcire. Pentru stabilirea modelului matematic al etapei de cristalizare s-a conceput un model fizic al procesului, care este reprezentat grafic în figura 1.

Conform acestui model, temperatura peliculei (T_0), cît şi temperatura agentului de răcire (T_2) sînt constante în decursul procesului. Grosimea peliculei este uniformă şi nu se modifică în timp.

Transferul de căldură are loc numai după direcţia x. În aceste condiţii, se poate scrie următoarea egalitate a fluxurilor termice specifice:

$$q_c = q_1 = q_p = q_2 \qquad (1)$$

în care:

q_c este fluxul termic specific rezultat la cristalizare (solidificare);

q_1 - fluxul termic specific transferat prin zona solidificată;

q_p - fluxul termic specific transferat prin placă;

q_2 - fluxul termic specific transferat de la placă la agentul de răcire;

Pentru simplificare, relaţia (1) poate fi pusă sub forma:

$$q_c = q_1 = q_{p2} \qquad (2)$$

în care: q_{p2} reprezintă fluxul termic transferat prin placă şi de la placă la agentul de răcire.

Fluxul termic specific q_c este dat de ecuaţia:

$$q_c = -\rho_s \cdot \Delta H_s \cdot \frac{d\delta}{dt} \qquad (3)$$

în care: ρ_s este densitatea fazei solide rezultată prin cristalizare;

ΔH_s – efectul termic de cristalizare;

$\frac{d\delta}{dt}$ – viteza de avansare a frontului de cristalizare.

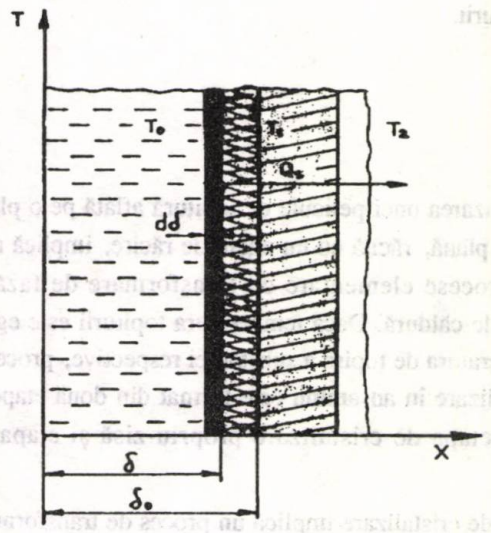


Fig. 1. Modelul fizic al procesului

Fluxul termic specific, transferat prin zona solidificată, poate fi dedus din ecuaţia conductivităţii termice [10, 11]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_s\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) \qquad (4)$$

Această ecuaţie pentru regim staţionar şi transfer unidirecţional devine:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0 \qquad (5)$$

Conform modelului fizic (fig.1), condiţiile la limită sînt:

$$x = \delta \ , \quad T = T_0$$
$$x = \delta_0 \ , \quad T = T_1 \qquad (6)$$

Integrînd ecuaţia (5) de două ori, se obţine:

$$T = C_1 x + C_2 \qquad (7)$$

Constantele de integrare rezultă din condiţiile la limită (6).

$$C_1 = \frac{T_0 - T_1}{\delta - \delta_0} \ ; \quad C_2 = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{\delta - \delta_0} \cdot \delta \qquad (8)$$

Substituţia expresiilor constantelor C_1 şi C_2 în (7) conduce la:

$$T = T_0 - \frac{T_0 - T_1}{\delta_0 - \delta}(x - \delta) \qquad (9)$$

Fluxul termic specific transferat prin zona solidificată este dat de ecuaţia:

$$q_1 = -\lambda_s \frac{dT}{dx} = \frac{\lambda_s (T_0 - T_1)}{\delta_0 - \delta} \qquad (10)$$

În ceea ce priveşte fluxul termic specific transferat prin placă la agentul de răcire, acesta poate fi exprimat prin ecuaţia:

$$q_{p2} = K(T_1 - T_2) \qquad (11)$$

în care: K este coeficientul global de transfer de căldură prin placă şi stratul limită de partea agentului de răcire;

T_1 - temperatura la contactul zonă solidificată - placă;

T_2 - temperatura agentului de răcire.

Întrucît $q_c = q_1$, prin egalarea ecuaţiilor (3) şi (10), se obţine:

$$-\rho_s \Delta H_s \frac{d\delta}{dt} = \frac{\lambda_s (T_0 - T_1)}{\delta_0 - \delta} \qquad (12)$$

sau:

$$T_0 - T_1 = -\rho_s \cdot \Delta H_s \frac{d\delta}{dt} \cdot \frac{\delta_0 - \delta}{\lambda_s} \qquad (13)$$

De asemenea, $q_c = q_{p2}$ sau, dacă se face apel la ecuaţiile (3) şi (11), se poate scrie:

$$-\rho_s \cdot \Delta H_s \frac{d\delta}{dt} = K\left(T_1 - T_2\right) \qquad (14)$$

sau, în altă formă:

$$T_1 - T_2 = -\frac{\rho_s \cdot \Delta H_s}{K} \cdot \frac{d\delta}{dt} \qquad (15)$$

Prin însumarea ecuaţiilor (13) şi (15) rezultă:

$$T_0 - T_2 = -\rho_s \cdot \Delta H_s \left(\frac{\delta_0 - \delta}{\lambda_s} + \frac{1}{K}\right) \cdot \frac{d\delta}{dt} \qquad (16)$$

În ecuaţia (16), dacă se separă variabilele şi se integrează între limitele 0, t şi δ_0, δ se obţine:

$$T_0 - T_2 = \frac{\rho_s \left(\delta_0 - \delta\right) \Delta H_s}{t} \left(\frac{\delta_0 - \delta}{2 \cdot \lambda_s} + \frac{1}{K}\right) \qquad (17)$$

În cadrul acestei ecuaţii, factorul din faţa parantezei are semnificaţia fluxului global transferat, primul termen din paranteză reprezentînd rezistenţa la transfer prin zona solidificată, al doilea termen fiind rezistenţa la transfer prin placă şi stratul limită termic de partea agentului de răcire, iar $\Delta T = T_0 - T_2$ este forţa motrice a procesului global de transfer de căldură.

Ecuaţia (17) poate fi scrisă şi în forma:

$$t = \frac{\rho_s \left(\delta_0 - \delta\right) \Delta H_s}{\Delta T} \cdot \left(\frac{\delta_0 - \delta}{2 \cdot \lambda_s} + \frac{1}{K}\right) \qquad (18)$$

Dacă coeficientul global de transfer de căldură are valori mari, $1/K = 0$ şi ecuaţia de mai sus devine:

$$t = \frac{\rho_s \left(\delta_0 - \delta\right)^2 \cdot \Delta H_s}{2 \cdot \lambda_s \cdot \Delta T} \qquad (19)$$

Ecuaţiile (18) şi (19) reprezintă modelul matematic al procesului de cristalizare a unei pelicule de topitură aflată în contact cu o placă plană, prin care se transferă căldura rezultată la solidificare, la un agent de răcire a cărui temperatură este constantă.

Acest model matematic permite calculul duratei procesului de cristalizare pentru diferite valori ale forţei motrice ΔT şi ale grosimii peliculei de topitură. Viteza frontului de solidificare rezultă din ecuaţia (16):

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{\Delta T}{\rho_s \cdot \Delta H_s \left(\frac{\delta_0 - \delta}{\lambda_s} + \frac{1}{K}\right)} \qquad (20)$$

Pentru stabilirea ecuaţiei de calcul a distribuţiei temperaturii, pe grosime, în zona solidificată, se pleacă de la ecuaţia conductivităţii termice (4). Transferul de căldură are loc numai după direcţia x:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0$$

şi prin urmare, ecuaţia (4) se simplifică:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \qquad (21)$$

Ecuaţia (21) cu schimbarea de variabile

$$\theta = \frac{T - T_0}{T_1 - T_0} \qquad (22)$$

$$X = x - \delta$$

devine:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a_s \frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} \qquad (23)$$

Condiţiile iniţiale şi la limită sînt:

$$t = 0 \; ; \; T = T_0 \; ; \; \theta = 1$$

$$x = 0 \; ; \; X = -\delta \; ; \; T = T_0 \; ; \; \theta = 1 \qquad (24)$$

$$x = \delta_0 \; ; \; X = \delta_0 - \delta \; ; \; T = T_1 \; ; \; \theta = 0$$

Ecuaţia (23) cu condiţiile la limită (24) admite următoarea soluţie [11]:

$$\frac{T - T_0}{T_1 - T_0} = \frac{x - \delta}{\delta_0 - \delta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} (-1)^n \sin \frac{n\pi (x - \delta)}{\delta_0 - \delta} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 a_s t}{(\delta_0 - \delta)^2}} \qquad (25)$$

Ecuaţia conţine temperatura T_1, care este funcţie de t sau de poziţia frontului de solidificare, care este dată de δ.

Această temperatură (T_1) se determină din ecuaţiile (15) şi (20):

$$T_1 = T_2 + \frac{\Delta T}{K \left(\frac{\delta_0 - \delta}{\lambda_s} + \frac{1}{K}\right)} \qquad (26)$$

Calculul duratei de cristalizare

În cele ce urmează, utilizînd ecuaţia (18), s-a calculat durata de cristalizare a unei pelicule de sulf topit (cu temperatura de 393K), aflată pe o placă din oţel cu grosime mică, în aşa fel încît rezistenţa termică să fie cît mai mică. Calculul s-a efectuat pentru mai multe valori ale grosimii peliculei (δ_o = 1; 2; 3; 4; 5 mm) şi mai multe valori pentru temperatura agentului de răcire: T_2 = 193K; 243K; 343K; 393K, ceea ce corespunde unei forţe motrice egală cu ΔT = 200K; 150K; 100K; 50K.

Pentru coeficientul global de transfer de căldură s-au considerat valorile: K = 100; 1000 W/m^2·K şi respectiv, $K \to \infty$.

Proprietăţile fizice ale sulfului s-au preluat din literatură [12] .

În diagramele din figurile 2 - 4 sînt prezentate grafic rezultatele obţinute.

Conform acestor diagrame, se constată că durata procesului de cristalizare a peliculei de sulf topit creşte cu grosimea peliculei, creşterea fiind mai lentă la dimensiuni mici ale lui δ_o. La valori ale grosimii peliculei iniţiale mai mari de 3mm, creşterea duratei de cristalizare este practic liniară.

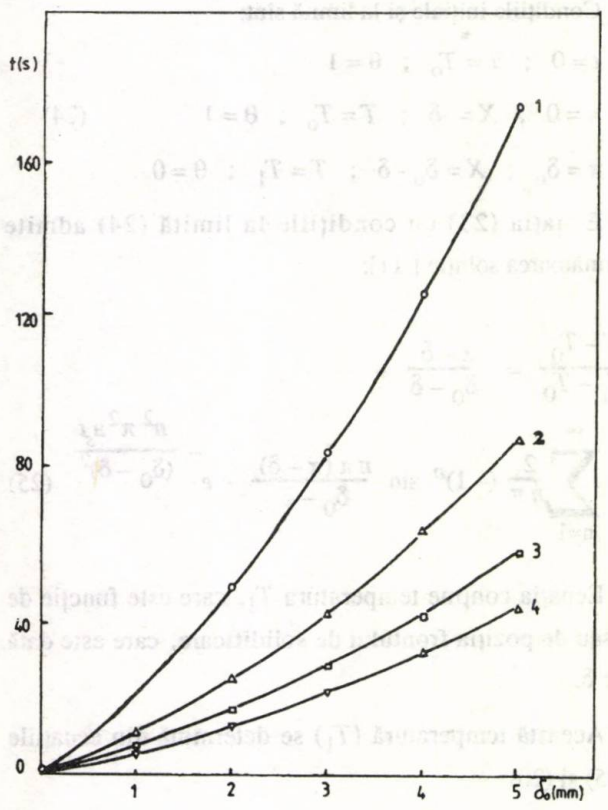


Fig. 2. Dependenţa t - δ_o, K = 100W/m^{2}K; 1 - ΔT = 50K, 2 - ΔT = =100K, 3 - ΔT = 150K, 4 - ΔT = 200K

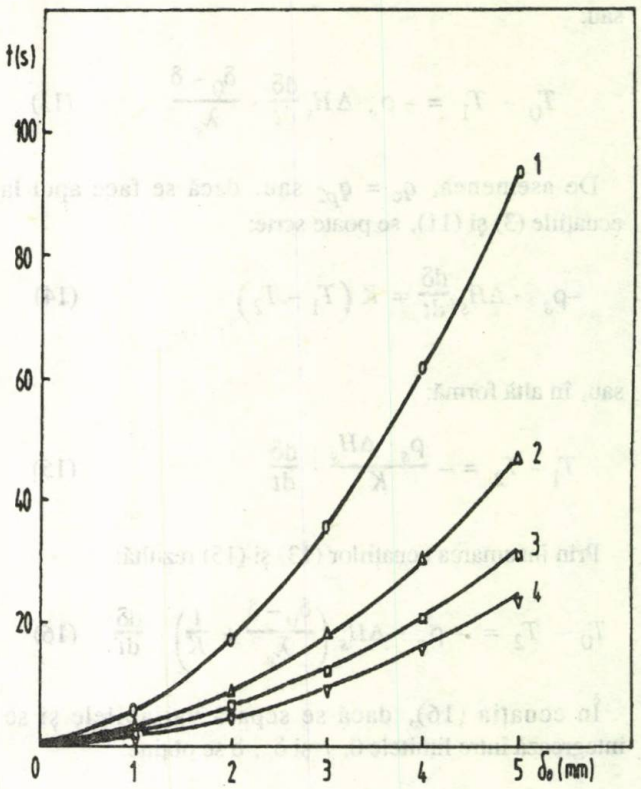


Fig.3. Dependenţa t - δ_o, K = 1 000W/m^{2}K; 1 - ΔT = 50K, 2 - ΔT = =100K, 3 - ΔT = 150K, 4 - ΔT = 200K

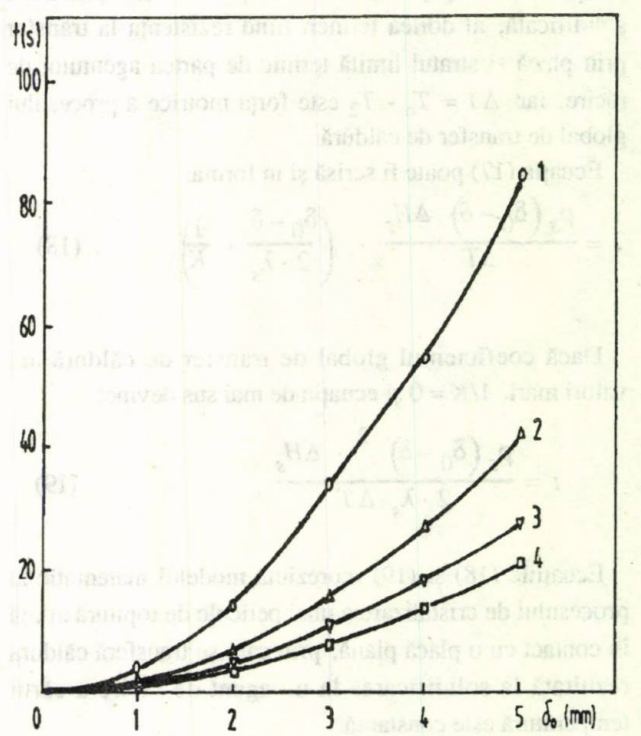


Fig. 4. Dependenţa t - δ_o, $K \to \infty$, 1 - ΔT = 50K, 2 - ΔT = 100K, 3 - ΔT = 150K, 4 - ΔT = 200K

Forţa motrice a transferului global de căldură (ΔT) influenţează durata procesului în sensul scăderii acesteia cu creşterea lui ΔT. În acest caz, scăderea duratei este mai accentuată la valori mici ale mărimii ΔT, pînă la circa 150 K, după care scăderea devine mai lentă şi aproximativ liniară.

Aceste diagrame pun în evidenţă valoarea duratei de cristalizare a unei pelicule de sulf cu grosimea de 1 - 5 mm, cînd agentul de răcire are temperatura cuprinsă în intervalul 193 - 393K.

Coeficientul global de transfer de căldură influenţează pozitiv durata cristalizării. Astfel, la valori mari ale coeficientului K, se constată o scădere substanţială a duratei procesului de cristalizare. Pentru $K > 1000$ W/m^{2}K, influenţa coeficientului global devine nesemnificativă.

Concluzii

În cadrul lucrării s-a stabilit un model matematic al cristalizării din topitură. În acest scop s-a conceput un model fizic al procesului de cristalizare.

Modelul matematic oferă posibilitatea calculării duratei procesului de cristalizare şi a distribuţiei temperaturii unei pelicule de topitură aflată în contact cu o placă răcită cu ajutorul unui agent de răcire.

Pe baza acestui model s-a studiat influenţa grosimii peliculei, a forţei motrice şi a coeficientului global de transfer de căldură K asupra duratei procesului de cristalizare a unei pelicule de sulf topit, cu grosimea cuprinsă în intervalul 1-5 mm.

Notaţii şi indici

q - flux termic specific, W/m^2;

ΔH_s - efectul termic al cristalizării, J/Kg;

ρ_s - densitatea fazei solide, kg/m^3;

λ_s - conductivitatea termică a fazei solide, W/m·K;

a_s - difuzivitatea termică a fazei solide, m^2/s;

T - temperatura, K;

t - durata procesului, s;

K - coeficient global de transfer de căldură, W/m^2·K;

δ_0, δ - grosimea iniţială şi respectiv la un moment dat a peliculei de topitură, m;

ΔT - forţa motrice a procesului global de transfer de căldură, K;

s - solid;

o - iniţial;

c - cristalizare.

Bibliografie

1. MATUSEVICI, L.N., Cristalizarea din soluţii în industria chimică, Ed. Tehnică Bucureşti, 1971.
2. HAMSKII, E.V., Kristalizaţia v himiceskoi promîşlenosti, Izd. Himia, Moskva, 1979.
3. NICOARĂ, I. şi NICOARĂ, D., Cristale artificiale profilate, Ed. Facla, Timişara, 1988.
4. FILIPESCU, L., Proprietăţi fizico-mecanice ale îngrăşămintelor granulate, M.I.Ch., Bucureşti, 1987.
5. FILIPESCU, L., Sisteme industriale de cristalizare, Ed. Tehnică Bucureşti, 1988.
6. TIHONOV, A.N. şi SAMARSKI, A.A., Ecuaţiile fizicii matematice, Ed. Tehnică, 1956.
7. OPREA, F., Teoria proceselor metalurgice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1978.
8. TRIPŞA, I., şi DRAGOMIR, I., Teoria proceselor siderurgice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
9. SIEGEL, R., J. Heat. and Mass Transf., 21, nr 11, 1978, p. 1421.
10. ŞTEFĂNESCU, D., ş.a., Transfer de căldură şi masă. Teorie şi aplicaţii, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983.
11. IORDACHE, O., SMIGELSCHI, O., Ecuaţiile fenomenelor de transfer de masă şi căldură, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.
12. x x x - Spravocinik sernokislotcika, Goshimizdat, Moskva, 1981.

Intrat în redacţie: 25.VII.1990

DORU CONSTANTINESCU
TEODORU ŞTEFAN

Modelarea reactoarelor de extracţie electrolitică

C.Z.: 66.023 : 669.537

The main aspects regarding the modelling and setting up of the electrolytic extraction reactor operations are presented, reference being made to the zinc reactor.

Представлены главные аспекты моделирования и установению режима работы реакторов электролитического экстрагирования, в частности у реактора получения цинка.

Procesele care se desfăşoară în reactoarele electrochimice prezintă o serie de particularităţi faţă de cele care au loc în reactoarele chimice clasice [1,2] : transferul de masă în cîmp electric , efectul termic generat la trecerea curentului electric prin electrolit şi dependenţa vitezei de reacţie de potenţialul de electrod.

Pentru dimensionarea şi stabilirea condiţiilor de operare a reactoarelor electrochimice trebuie corelate toate mărimile caracteristice acestor procese: densitatea de curent şi curentul total, debitul şi temperatura de alimentare cu electrolit, randamentul de curent etc. Aceste corelaţii pot fi stabilite în funcţie de modelul fizic al reactorului, model care trebuie să reflecte cît mai fidel procesele care se desfăşoară în instalaţia electrochimică [3,7].

În lucrare este prezentat modelul reactorului electrochimic de extracţie a zincului; acest model poate fi aplicat şi altor reactoare de extracţie electrolitică a metalelor din soluţii apoase.

Modelul fizic al reactorului

Modelul fizic al reactoarelor de extracţie electrolitică a metalelor din soluţii apoase este determinat de particularităţile fiecărui proces tehnologic [2] . Caracteristicile proceselor electrochimice rezultă din curbele de polarizare; pentru cazul particular al zincului aceste dependenţe [4] sînt prezentate în figura 1, în care sînt redate dependenţele dintre potenţialul catodic şi vitezele proceselor parţiale de descărcare a zincului (*a*) şi a hidrogenului (*b*) , pentru o anumită concentraţie a ionilor de zinc în soluţie şi o valoare determinată a *ph*-ului. În aceste condiţii, la o polarizaţie catodică dată (*E*), valorile curenţilor pentru reacţiile principală şi secundară vor fi i_{Zn} şi respectiv i_H.

Procesele care au loc la electrozi pot fi caracterizate prin următoarele reacţii:

$$2x\ Zn^{2+} + 4x\ e^- \longrightarrow 2x\ Zn \qquad (\eta)$$

(-)

$$4y\ H^+ + 4y\ e^- \longrightarrow 2y\ H_2 \qquad (1-\eta)$$

(+) $4(x+y)\ OH^- - 4(x+y)\ e^- \longrightarrow$

$$\longrightarrow 2(x+y)\ H_2O + (x+y)\ O_2$$

unde; η este randamentul de curent pentru reacţia principală (depunerea zincului), iar $1-\eta$ randamentul de curent pentru reacţia secundară. Reacţia globală care se desfăşoară la electrozi este:

$$2x\ ZnSO_4 + 4(x+y)\ H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2x\ Zn + 2y\ H_2 + 2x\ H_2SO_4 + (x+y)O_2 + 2(x+Y)\ H_2O$$

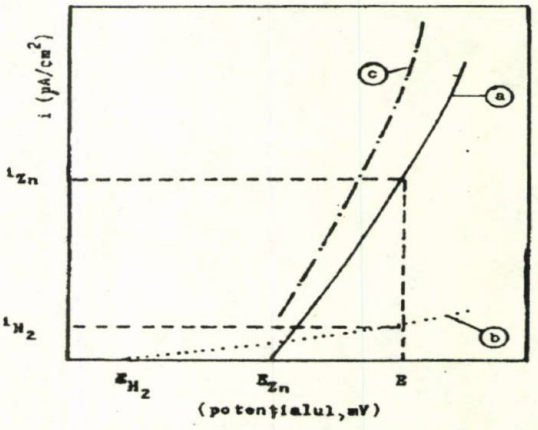


Fig. 1. Curbele de polarizare pentru procesele catodice (*a*) pentru zinc, (*b*) pentru hidrogen, (*c*) pentru procesul global

Conf. dr. ing. DORU CONSTANTINESCU şi ing. TEODORU ŞTEFAN, Institutul Politehnic - Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.

Avînd în vedere aspectul constructiv al reactorului utilizat în realizarea acestei tehnologii [1,5,6] (fig.2) şi faptul că în cadrul procesului de extracţie are loc o intensă degajare de gaze (oxigen şi hidrogen) în conformitate cu reacţiile menţionate anterior, pentru reactorul de extracţie electrolitică a zincului se propune un model fizic constituit din N celule elementare anod-catod legate în serie (fig.3), în care mediul de reacţie este amestecat perfect. Este însă necesar să se menţioneze că fiecare celulă elementară are elemente definitorii; pe lîngă variaţiile de concentraţie şi temperatură, se modifică randamentele de curent pentru cele do' ă reacţii catodice şi conductivitatea electrică a electro!itului (randamentul reacţiei de electrodepunere a zincului cade odată cu micşorarea concentraţiei ionilor de zinc, cu creşterea concentraţiei de acid sulfuric şi cu creşterea temperaturii).

Modelul matematic al reactorului

Pentru reactorul electrochimic analizat ecuaţiile de bilanţ masic se vor scrie la nivelul fiecărei celule elementare [2] , ţinînd seama de procesele ce au loc în reactor: depunerea zincului, formarea acidului sulfuric, evaporarea apei şi antrenarea acesteia de către gaze. În aceste condiţii ecuaţiile de bilanţ masic pentru celula elementară " j " (fig.4) sînt:

$$Dm_{j-1} = Dm_j + Dm_j^t$$

$$Dm_j^t = Dm_j^i + Dm_j^n$$

$$Dm_j^i = I_j \cdot k^i \cdot n_j^i$$

$$Dm_j^n = A^n \cdot Dv_j^n$$

$$Dv_{j-1} \cdot c_{j-1}^i = Dv_j \cdot c_j^i + Dm_j^i$$

Ecuaţiile de bilanţ caloric se vor scrie tot la nivelul fiecărei celule elementare "j" (fig.5), avînd în vedere termenul specific proceselor electrochimice - căldură disipată prin efect Joule:

$$Q_{j-1} + Q_j^K + Q_j^J = Q_j + Q_j^i + Q_j^n + Q_j^P$$

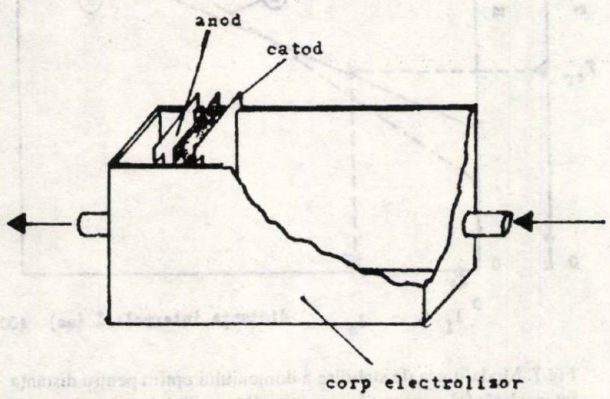


Fig. 2. Schema de principiu a unui reactor de extracţie

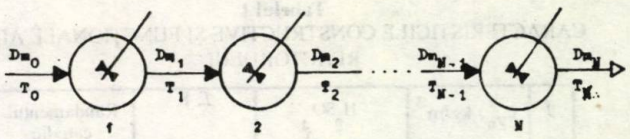


Fig. 3. Modelul celular; dispunerea celulelor elementare

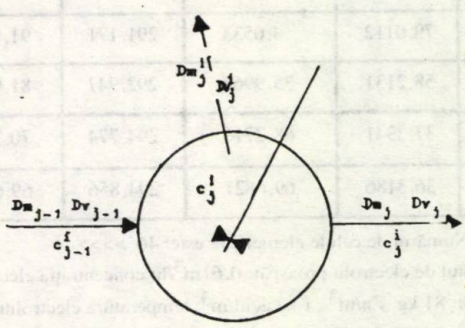


Fig. 4. Celula elementară "j"; bilanţul masic

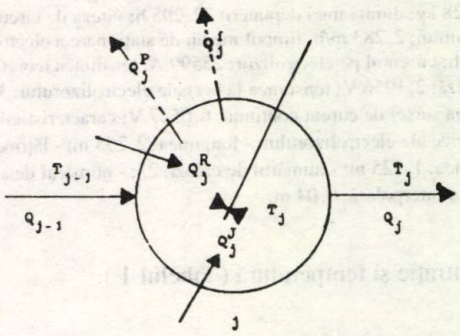


Fig.5. Celula elementară "j"; bilanţul caloric

În aceste condiţii, pentru soluţionarea ecuaţiilor caracteristice modelului propus şi stabilirea dimensiunilor fizice ale reactorului şi a condiţiilor concrete de operare, a fost realizat un program de calcul numeric, care permite simularea mai multor variante de funcţionare, funcţie de datele de proiectare impuse.

Astfel, pentru un anumit set de date de proiectare, modelul propus permite stabilirea numărului de celule elementare pentru un randament de curent impus, dimensiunile fizice ale reactorului (fig.6) şi profilurile de

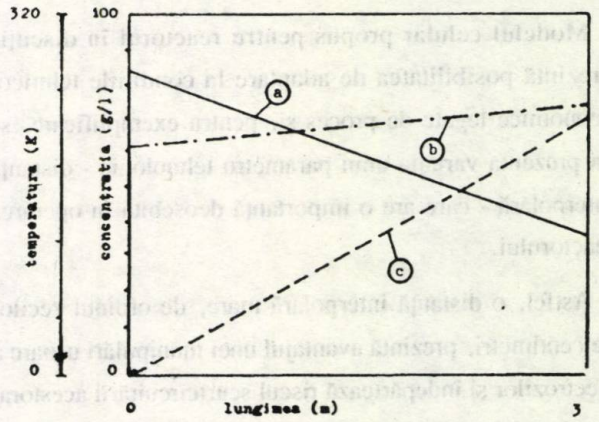


Fig. 6. Profilurile de concentraţie şi temperatură în reactor; (*a*) concentraţia acidului sulfuric, (*b*) temperatura, (*c*) concentraţia zincului

Tabelul 1
CARACTERISTICILE CONSTRUCTIVE ŞI FUNCŢIONALE ALE REACTORULUI

j	c_{Zn}, kg/m^3	$c_{H_2SO_4}$, kg/m^3	T, K	Randamentul catodic
1	80,0057	2,5265	291,085	91,4813
2	79,0112	4,0533	291,171	91,0867
23	58,2131	35,9967	292,947	81,9709
45	37,2341	68,2716	294,774	70,2911
46	36,3186	69,6821	294,856	69,6934

<<<< Numărul de celule elementare este: 46 >>>>

Debitul de electrolit proaspăt: 0,61 m^3/h; concentraţia electrolitului proaspăt: 81 kg Zn/m^3, 1 kg acid/m^3; temperatura electrolitului proaspăt: 291K; debitul de electrolit epuizat: 0,50868 m^3/h; concentraţia electrolitului epuizat: 36,3186 kg Zn/m^3; temperatura electrolitului epuizat 294,856 K; masa de zinc depusă într-o etapă: 696,2928 kg; durata unei depuneri: 22,295 h; viteza de circulaţie a electrolitului: 2,283 m/h; timpul mediu de staţionare a electrolitului: 1,0053 h; curentul pe electrolizor: 25599 A; tensiunea teoretică de electroliză: 2,1956 V; tensiunea la bornele electrolizorului: 3,631 V; tensiunea sursei de curent continuu: 6,0537 V; caracteristicile geometrice ale electrolizorului: - lungimea: 2,295 m; - lăţimea: 1,16 m; - înălţimea: 1,125 m; - numărul de catozi: 23; - numărul de anozi: 24; - distanţa interpolară: 0,04 m.

concentraţie şi temperatură (tabelul 1).

Operarea reactorului

Deoarece condiţiile concrete de operare a reactoarelor de extragere sînt dependente, în ultimă instanţă, de preţul materialului, care prezintă fluctuaţii permanente, modelul fizic şi cel matematic, ce stau la baza proiectării şi operării acestor reactoare trebuie să prezinte o flexibilitate cît mai mare , pentru a se realiza cu uşurinţă orice schimbare impusă din considerente tehnologice sau economice.

Modelul celular propus pentru reactorul în discuţie prezintă posibilitatea de adaptare la condiţiile tehnico-economice legate de proces şi, pentru exemplificare, se va prezenta variaţia unui parametru tehnologic - distanţa interpolară - care are o importanţă deosebită în operarea reactorului.

Astfel, o distanţă interpolară mare, de ordinul zecilor de centimetri, prezintă avantajul unei manipulări uşoare a electrozilor şi îndepărtează riscul scurtcircuitării acestora; un dezavantaj major al acestui mod de operare îl constituie căderea de tensiune în electrolit şi creşterea temperaturii peste limita admisă tehnologic (35° C) [3] , ceea ce ar determina o micşorare a randamentului catodic.

Implicaţiile, pe care le are acest parametru asupra modului de operare a reactorului, au impus simularea pe calculator a mai multor variante de operare, pentru diverse valori ale distanţei interpolare (cuprinse între 2 şi 40 cm), urmărind consumul energetic şi profilul de temperatură în reactor (fig.7).

Pe baza rezultatelor obţinute, ţinînd cont de restricţiile de temperatură şi cele referitoare la consumul energetic (căderea de tensiune în electrolit să nu depăşească tensiunea teoretică de electroliză), se poate stabili domeniul optim pentru distanţa interpolară,, ca fiind cuprins între 2 şi 10 cm.

Concluzii

În condiţiile unei cerinţe ridicate de metale neferoase, care în principal se extrag şi se rafinează prin tehnologii electrochimice şi a creşterii continue a preţului energiei electrice, se impune controlul permanent al regimului de funcţionare a reactoarelor electrochimice.

Modelul reactorului de extracţie, prezentat în lucrare, permite atît stabilirea dimensiunilor fizice ale reactorului, cît şi a condiţiilor concrete de operare.

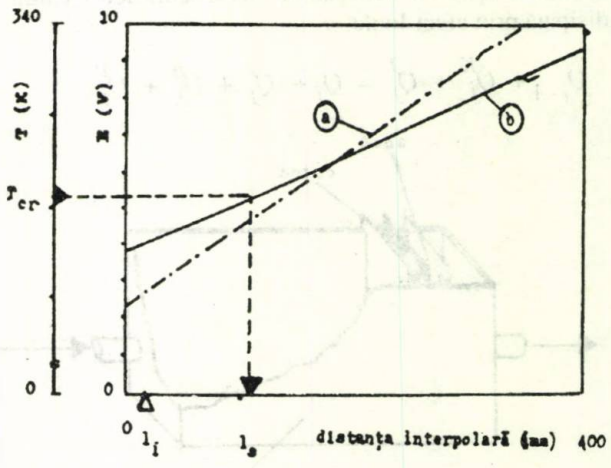


Fig.7. Modalitatea de stabilire a domeniului optim pentru distanţa interpolară; (*a*) consumul energetic, (*b*) profilul de temperatură în reactor

Notaţii:

Dm_{j-1} - debitul masic de electrolit la intrare în celula elementară " j "

Dm_j - debitul masic de electrolit la ieşirea din celula elementară "j"

Dm_j^t - debitul masic de electrolit transformat în celula elementară " j "

Dm_j^i - debitul masic de electrolit transformat în celula elementară " j " prin procese faradayce

Dm_j^n - debitul masic de electrolit transformat în celula elementară " j " prin procese nefaradayce

I_j - curentul pe celula elementară " j "

k^i - echivalentul electrochimic al speciei chimice " i "

η_j^i - randamentul de curent pentru specia chimică " i "

Dv_j^n - debitul volumetric de specie chimică " n " implicată în procesele ce au loc în celula elementară " j "

Dv_{j-1} - debitul volumetric de electrolit la intrarea în celula elementară " j "

Dv_j - debitul volumetric de electrolit la ieşirea din celula elementară " j "

c_{j-1}^i - concentraţia speciei chimice " i " în electrolit la intrare în celula elementară " j "

c_j^i - concentraţia speciei chimice " i " în electrolit la ieşirea din celula elementarăă " j "

Q_{j-1} - căldura intrată cu electrolitul în celula elementară " j "

Q_j - căldura ieşită cu electrolitul din celula elementară " j "

Q_j^R - căldura de reacţie în celula elementară " j "

Q_j^J - căldura disipată prin efect Joule în celula elementară " j "

Q_j^P - pierderile de căldură în celula elementară " j "

Q_j^i - căldura ieşită cu speciile chimice " i " din celula elementară " j "

Q_j^n - căldura ieşită cu speciile chimice " n " din celula elementară " j "

Bibliografie

1. PICKETT, J. D., Electrochimical reactor design, Amsterdam - Oxford - New York, 1972
2. MIHAIL, R. şi MUNTEANU, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983
3. FIROIU, C., Tehnologia proceselor electrochimice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983
4. SUHOTINA, A. M., Spravocinic po electrohimii, Leningrad, 1981
5. EGER, G., Electrometalurgia vodnih rastvorov, Izdatelsto "Metalurghia", Moskva, 1966
6. FACSKO, Gh., Tehnologia electrochimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969

Intrat în redacţie: 28.XII.1990

MARIANA ŞORA
ZENO GROPŞIAN

Influenţa agitării asupra filtrării unor suspensii solid - lichid

C.Z.: 542.67

The paper presents a laboratory scale plant, for the study of the influence that stirring has upon the solid-liquid filtration process type. Based on systematic experimental checks, it was found out that there is a certain suspension stirring frequency where the filtration is done, identically, through two horizontal filtering membranes - an upper and a lower one - of a cylindric capsule immersed in suspension. This frequency is a value characteristic to the suspension and working conditions.

Представлено лабораторное оборудование для анализа влияния перемешивания на вид процесса фнлътрования твердо-жндких суспензий. Ка основе систематических опытных проверок идентифицировали существование определённой частоты перемешивания суспензии, при которой фнлътрование проходит одинаково через двух горизонталъных оболочек фнлътрования: ничняя и верхняя цилиндрической капсулы, погружённая в суспензии. Зта частота являстся характерной величиной суспензии и условий работы.

La filtrarea aceleiaşi suspensii pe mai multe utilaje se obţin rezultate diferite, în ceea ce priveşte viteza de filtrare şi cantitatea de precipitat depus, în funcţie de tipul filtrului utilizat.

Viteza de filtrare este dată de ecuaţia lui Darcy

$$w = \frac{dV}{d\tau} = \frac{\Delta P}{R} = \frac{\Delta P}{\eta R_v} \qquad (1)$$

în care:

w este viteza de filtrare, m/s ;

V - volumul specific de filtrat, m^3/m^2;

τ - timpul, s;

ΔP - diferenţa de presiune la care are loc procesul Pa;

R - rezistenţa totală la filtrare, Pa. s/m;

η - viscozitatea filtratului, Pa. s;

R_v - rezistenţa totală la filtrare raportată la unitatea de viscozitate, m^{-1}

Rezistenţa totală opusă trecerii filtratului este o mărime variabilă pe durata procesului, fiind determinată de un complex de factori. Creşterea rezistenţei la filtrare este dată de ecuaţia generalizată a filtrării [1] :

$$\frac{dR_v}{dV} = kR_v^n \qquad (2)$$

în care:

k este constantă caracterizînd creşterea rezistenţei totale la filtrare;

n - exponent cu valori $\in (-\infty, 2]$ caracterizează tipul procesului de filtrare. Pentru anumite valori ale exponentului n, ecuaţia (2) descrie procese care se pot identifica ca anumite tipuri ideale de filtrare. Astfel, pentru $n = 2; 1,5; 1; 0,5; 0; -\infty$, rezultă ecuaţiile proceselor de filtrare cu înfundarea parţială a porilor membranei filtrante; de tip intermediar; cu înfundarea porilor precipitatului care se formează; cu formarea precipitatului; la rezistenţă constantă.

Prin integrarea ecuaţiei generalizate a filtrării se pot exprima mai multe dependenţe între parametrii procesului de filtrare, cu consecinţe practice în dimensionarea filtrelor [2]. În cazul filtrării la diferenţă constantă de presiune, ΔP, scăderea vitezei instantanee de filtrare, w, pe durata, τ, a filtrării este dată de una din relaţiile:

$$w = w_0 \left[1 - (n-2)\, k \left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{n-1} \cdot w_0^{2-n} \cdot \tau \right]^{\frac{1}{n-2}} \qquad (3)$$

în care:

w_o este viteza iniţială, $m^3/m^2 \cdot s$;

η - viscozitatea filtratului, $kg/m \cdot s$,

Dr. ing. MARIANA ŞORA şi prof. dr. ing. ZENO GROPŞIAN.
Universitatea Tehnică Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială

$$\tau = \frac{w_0^{n-2}}{(n-2)\,k\left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{n-1}} + \frac{w^{n-2}}{(2-n)\,k\left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{n-1}} = C_3 - C_1 w^{C_2} \qquad (4)$$

în care: C_1, C_2, C_3, sînt constante.

Dependenţa între volumul specific de filtrat, viteza momentană iniţială şi timp este dată de relaţia:

$$V = \frac{1}{(1-n)\,k}\left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{1-n} \cdot \left\{\left[w_0^{n-2} + (2-n)\,k\left(\frac{\Delta P}{\eta}\right)^{n-1} \cdot \tau\right]^{\frac{1-n}{2-n}} - w_0^{n-1}\right\} \qquad (5)$$

Rezistenţa totală la filtrare, la un anumit moment al procesului se poate calcula cu relaţia:

$$R_v = \left[r_m^{2-n} + (2-n)\frac{k\Delta P}{\eta} \cdot \tau\right]^{\frac{1}{2-n}} \qquad (6)$$

în care: $r_m = R_{v_0}$ este rezistenţa la filtrare în momentul iniţial, adică rezistenţa mediului filtrant, raportată la unitatea de viscozitate, m^{-1}

Identificarea tipului filtrării şi stabilirea ecuaţiei procesului este posibilă prin folosirea unor metode grafoanalitice [3,4], bazate pe prelucrarea unor date obţinute experimental sub forma curbelor de filtrare $V(\tau)$ sau $w(\tau)$.

Procesele reale de filtrare corespund foarte rar în întregime unui tip definit de filtrare. De asemenea, caracterul filtrării se poate modifica chiar pe parcursul operaţiei. Cinetica procesului de filtrare a unei suspensii poate fi influenţată şi de alte procese care au loc simultan în suspensia respectivă, ca de exemplu sedimentarea particulelor solide. Prin împiedicarea sedimentării particulelor din suspensie în timpul filtrării, viteza de filtrare poate constitui un indiciu al proprietăţilor filtrante ale suspensiei.

Instalaţia de laborator

În figura 1 se prezintă instalaţia de laborator care constă dintr-o capsulă (3) cilindrică, avînd două membrane filtrante, inferioară şi superioară, aşezată în poziţie orizontală în vasul (2) care conţine suspensia solid-lichid şi este încadrată simetric între două grătare metalice (4), - aflate la distanţa 150 mm fixate mecanic de un sistem bielă-manivelă (1) prin intermediul căruia se asigură mişcarea pe verticală de-a lungul unei curse de 15mm, cu o anumită frecvenţă reglabilă.

Determinări experimentale

Experimentările, efectuate la diferenţă constantă de presiune, ΔP = 380 mm Hg, au constat în filtrarea

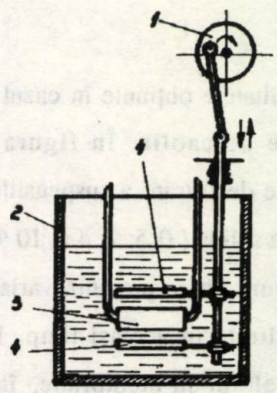


Fig. 1. Instalaţia de laborator

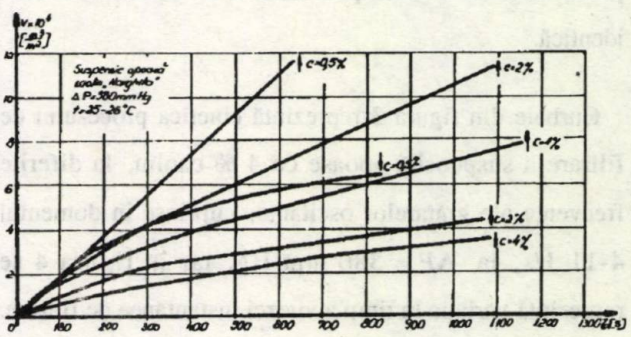


Fig. 2a. Cinetica filtrării suspensiilor cu diferite concentraţii, în absenţa agitării, prin membrana superioară (↑) şi inferioară (↓)

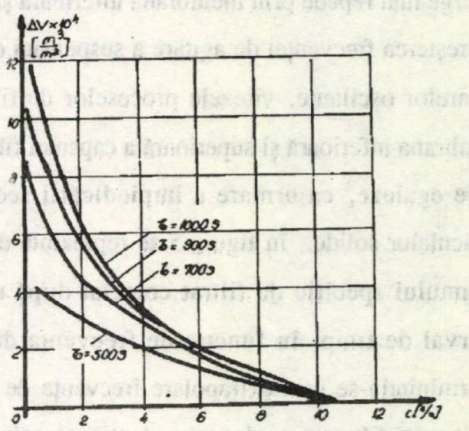


Fig. 2b. Variaţia volumelor filtrate în acelaşi timp prin cele două membrane ale filtrului, în funcţie de concentraţia suspensiei

suspensiilor în absenţa agitării, respectiv la diferite frecvenţe ale grătarelor oscilante pe verticală, obţinîndu-se datele necesare trasării curbelor cineticii procesului de filtrare, V(τ), care redau dependenţa volumului specific de filtrat în funcţie de timp, pe cele două membrane ale capsulei filtrante.

Se prezintă rezultatele obţinute în cazul filtrării unor suspensii apoase de caolin. În figura 2a se arată comparativ curbele de filtrare a suspensiilor cu diferite concentraţii în fază solidă (0,5; 2; 4 şi 10 %) în absenţa agitării, iar în figura 2b se prezintă variaţia diferenţei între volumele filtrate în acelaşi timp, la mai multe momente, prin cele două membrane, în funcţie de concentraţia suspensiei curbele s-au obţinut folosind datele din figura 2a. Din aceste curbe rezultă concluzia că pentru o concentraţie de circa 11% caolin, desfăşurarea procesului de filtrare prin cele două membrane este identică.

Curbele din figura 3 reprezintă cinetica procesului de filtrare a suspensiei apoase cu 4 % caolin, la diferite frecvenţe ale grătarelor oscilante, cuprinse în domeniul 4-11 1/s, la ΔP = 380 mm Hg, iar în figura 4 se reprezintă variaţia în timp a vitezei instantanee de filtrare. În aceste figuri, săgeţile indică sensul de circulaţie a filtratului prin membrana filtrantă. Din analiza curbelor de filtrare, atît $V(\tau)$, cît şi $w(\tau)$, se constată că filtrarea decurge mai repede prin membrana inferioară şi că, odată cu creşterea frecvenţei de agitare a suspensiei cu ajutorul grătarelor oscilante, vitezele proceselor de filtrare prin membrana inferioară şi superioară a capsulei filtrante tind să se egaleze, ca urmare a împiedicării sedimentării particulelor solide. În figura 5 se reprezintă dependenţa volumului specific de filtrat colectat după un anumit interval de timp, în funcţie de frecvenţa de agitare, determinîndu-se prin extrapolare frecvenţa de 13,5 - 14 1/s la care filtrarea ar decurge identic pe cele două feţe ale capsulei filtrante.

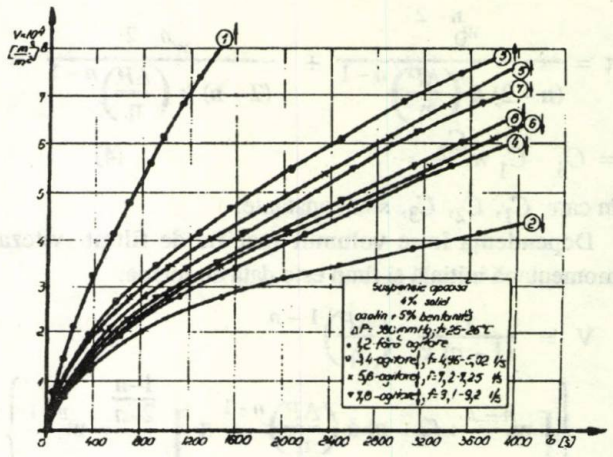


Fig. 3. Cinetica filtrării unei suspensii cu 4% solid la diferite frecvenţe ale grătarelor oscilante

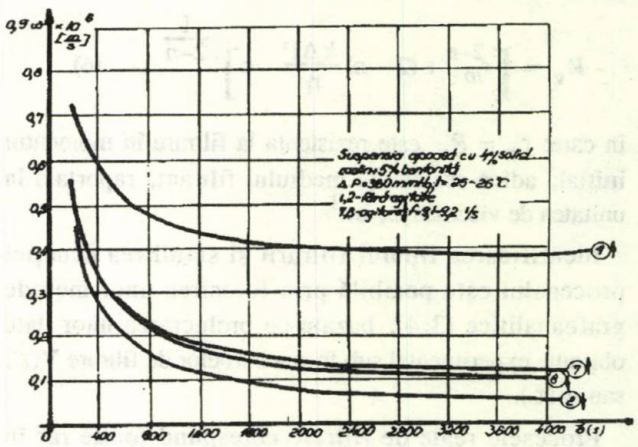


Fig. 4. Variaţia în timp a vitezei de filtrare

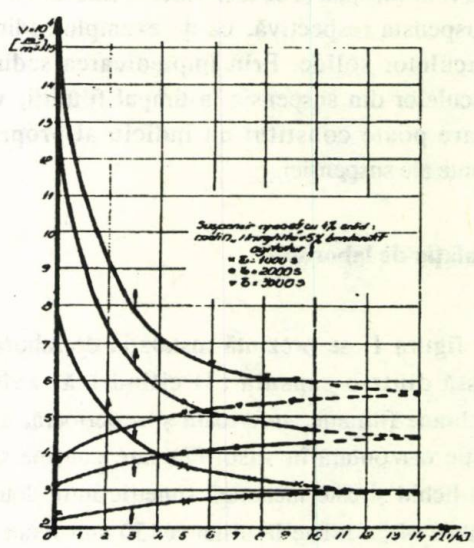


Fig. 5. Variaţia volumului de filtrat colectat după un anumit timp, prin cele două membrane filtrante, în funcţie de frecvenţa de agitare

Pentru stabilirea tipului procesului de filtre s-au calculat valorile parametrilor "n" şi "k" din ecuaţia (2) la diferite momente [5], dintre care unele date sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
VALORILE PARAMETRILOR n" ŞI "k" DIN ECUAŢIA FILTRĂRII PENTRU SUSPENSIA APOASĂ CU 4% CAOLIN

Curba (frecvenţa), 1/s	Interval s	Parametrul n	Parametrul k
1	200 – 400	0,46	$6,24 \times 10^{11}$
	500 – 700	0,10	$3,67 \times 10^{15}$
(f = 0)	800 – 1000	−0,70	$5,88 \times 10^{26}$
	1800 – 2000	−1,18	$1,19 \times 10^{33}$
2	200 – 400	0,74	$2,40 \times 10^{7}$
(f = 0)	500 – 700	1,05	$7,87 \times 10^{2}$
	800 – 1000	1,16	$1,17 \times 10$
	1800 – 2000	1,24	1,12
9	200 – 400	0,67	$2,49 \times 10^{8}$
(f = 10,5)	500 – 700	0,95	$1,22 \times 10^{4}$
	800 – 1000	0,98	$4,35 \times 10^{3}$
	1800 – 2000	1,00	$2,16 \times 10^{3}$

Concluzii

Pe baza determinărilor experimentale s-a ajuns la concluzia că pentru o anumită suspensie, odată cu creşterea conţinutului de fază solidă în suspensie, scade rolul agitării în egalizarea vitezelor de filtrare prin cele două membrane filtrante, existînd o valoare a concentraţiei - caracteristică naturii suspensiei - pentru care filtrarea decurge identic prin cele două membrane, chiar în absenţa agitării. Pe de altă parte, pentru o anumită suspensie cu o concentraţie constantă în fază solidă, există o frecvenţă de agitare pentru care desfăşurarea procesului de filtrare este identică pe cele două membrane filtrante. Totodată, prin determinarea valorilor parametrilor "n" şi "k" din ecuaţiile filtrării (2-6) la diferite momente ale procesului [5] rezultă că în cazul filtrării suspensiei în absenţa agitării, caracterul este diferit prin cele două membrane filtrante, diferenţe ce se amplifică în timp, iar în cazul filtrării la frecvenţe de circa 10-11 1/s, după o scurtă perioadă iniţială tranzitorie, nu se mai modifică tipul procesului, valorile parametrilor rămînînd practic constante, indiferent de sensul de curgere al filtratului prin membrana filtrantă.

Bibliografie

1. ZUZIKOV, V.A., Filtrovanie, Teorija i praktika razdelenija suspenzij, Izd. Himija, Moskva, 1980, p.98.
2. MALINOVSKAIA, T.A., KOBRINSKIJ, I.A., KIRSANOV, O.S., şi REINFRAT, V.V., "Razdelenie suspenzij v himiceskoj promyslennosti" Izd. Himija, Moskva, 1983, p.33.
3. ROBEL, H., Grundlagen zur functionellen Berechnung von Apparaten und Maschinen fur mechanischen Stoff-Trennung und Vereinigung. Filter fur Fest-Flussig-Trennung, Berlin, VEB Verlag Technik, 1975, p.50.
4. GROPŞIAN, Z., ŞORA, M. şi KOHN, D., Identificarea tipului procesului de filtrare a suspensiilor solid-lichid, Zilele Academice Timişene, Timişoara, 25-27 mai, 1989.
5. ŞORA, M., Contribuţii privind filtrarea suspensiilor solid-lichid în cîmp ultrasonic şi identificarea tipului filtrării. Teză de doctorat, Institutul Politehnic Timişoara, 1990.

Intrat în redacţie: 5.VII.1990

IOAN VODNÁR

Aparate cu serpentină de contactare gaz - lichid şi amestecare autoindusă de tip Vodnár

C.Z.: 66.073.7

This paper presents the gas-liquid contacting and self-induced mixing coil-apparata, patented by the author in the last few years. The first one has been assimilated as a new product, under the Vodnar apparata name, by the Turda Glassware Enterprise - Cluj District, Romania. The content (i. e. a liquid or suspension) is permanently recycled and in a self-induced mixing operation, without any special device provided for this purpose. They are used, with very good results, for an advanced gas purification of mechanic, liquid and gaseous impurities for a component-separation of certain gaseous multicomponent mixtures, to obtain certain gaseous solutions, to dry gases with proper liquids and to study various chemical reactions between gases and liquids (suspensions included)

В работе представлены змееиковые оборудования газо-жидкой контракции и самоиндукцированного перемешивания патентованные автором в последние годы. Первый передставитель оборудований усвоен как новое изделие Стеклозаводом города Турда, уезд Клуж, Румыния, названный оборудованием типа Воднар. Их содержание (жидкостъ или суспензия) сохраняется в непрерывной рециркуляции и самоиндуктированном перемешивании без специалъных приборов. Исполъзуется с хорошими резулътртами в повышенном очищении газов от механических жидких и газообрэзных загрязнений, при выделении составляющих газов многокомпонентных смесей, получении газовых смесей, осушении газов с подходящими жидкостями и при рассмотрении разных химических реакции между газами и жидкостями (включая суспензии).

Aparatele cu serpentină de contactare gaz-lichid şi amestecare autoindusă, brevetate de autor (brevetele RO cu numerele 75628 din 1981 şi 96372 din 1987) [1, 2], mai poartă şi denumirea de aparate cu spirală de peliculizare-barbotare şi amestecare autoindusă. Ele sînt utilizate cu rezultate foarte bune la purificarea gazelor de impurităţi gazoase, lichide şi solide, la separarea pe componente a unor amestecuri gazoase multicomponente, prepararea unor soluţii lichide de gaze, uscarea gazelor cu lichide adecvate scopului şi la studierea reacţiilor chimice care au loc între lichide şi gaze sau între lichide, solide dispersate şi gaze. Rezultatele experimentale obţinute la utilizarea lor sînt remarcabile. Aşa de exemplu, masa de substanţă absorbită la absorbţia hidrogenului sulfurat în N-metilpirolidină, acidului clorhidric în apă, bioxidului de carbon în soluţii apoase de hidroxid de potasiu creşte cu 90-94% (în comparaţie cu un spălător de gaz sau absorber care are acelaşi diametru interior şi volum util de umplere, dar nu este dotat cu serpentină de contactare gaz-lichid). La sulfonarea liniaralchilbenzenilor cu trioxid de sulf gazos conversia totală creşte cu 97,8%, iar la clorurarea continuă a toluenului creşterea este de 195%. Aparatele sînt destinate, în primul rînd, experimentărilor de laborator, dar sînt utile şi în industrie, mai ales acolo unde debitele de gaz nu sînt prea mari şi unde se cere o reţinere cît mai completă a unui gaz (impuritate, reactant chimic etc) [3, 4].

Pînă în prezent au fost realizate 5 variante de aparate, dintre care prima a fost asimilată de Intreprinderea de sticlărie din Turda, judeţul Cluj, unde se fabrică în serii mici (la solicitarea beneficiarilor, pe bază de comandă) sub denumirea de aparat Vodnár (acesta se va numi în continuare aparat Vodnár-1).

Avantajele tehnico-economice ale aparatelor

Aparatele Vodnár posedă o serie de avantaje tehnico-economice, în raport cu alte tipuri de aparate utilizate în acelaşi scop. Dintre acestea amintim cîteva:

- contactarea dintre faze este foarte bună, putîndu-se absorbi în ele cantităţi de substanţe cu peste 90% mai mari şi obţinîndu-se conversii chimice totale cu peste 190% mai mari;

Prof. dr. chim. IOAN VODNÁR, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Ştiinţe Economice.

- sînt elastice faţă de debitul de gaz necesar;
- amestecarea lichidului aflat în ele este autoindusă, nefiind necesare în acest scop dispozitive mecanice de agitare;
- pot fi utilizate atît ca aparate cu peliculizare, cît şi cu peliculizare-barbotare, amestecarea fazei lichide fiind tot autoindusă;
- căderea de presiune este relativ mică;
- nu reacţionează sensibil la introducerea sau apariţia în ele a unei faze solide dispersate, deoarece aceasta poate fi sedimentată şi eliminată periodic sau continuu, iar alteori faza solidă se menţine în stare dispersată şi se mişcă împreună cu lichidul (aparatele cu frită de sticlă în aceste condiţii se înfundă uşor şi devin neutilizabile, iar cele cu umplutură presupun opriri repetate în scopul eliminării umpluturii încărcate cu solid şi înlocuirii acesteia cu umplutură proaspătă etc);
- consumul specific de materii prime este mai mic;
- fac posibilă purificarea avansată a gazelor.

Descrierea aparatelor

În continuare se descriu 5 tipuri (variante) de aparate din această categorie: aparatele Vodnár-1, Vodnár-2, Vodnár-3, Vodnár-4 şi Vodnár-5. Pe primul loc se descrie aparatul Vodnár-1 care este redat în schema din figura 1, după care se menţionează deosebirile pe care le prezintă celelalte aparate în comparaţie cu acesta.

Aparatul Vodnár-1 se compune din următoarele părţi mai importante: *1* - camera de separare a fazelor; *2* - tubul pentru introducerea gazului; *3* - deschizătura laterală care se află în partea opusă faţă de tubul *2*; *4* - serpentina (tub sub formă de spirală) destinată contactării avansate a fazelor prin peliculizare sau prin barbotare-peliculizare; *5* - tubul de recirculare în care lichidul coboară în mod continuu sub acţiunea presiunii hidrostatice; *6* - camera de alimentare în care se introduc fazele gazoasă şi lichidă, iar la nevoie şi cea solidă; *7* - şicana (care poate să şi lipsească) care are menirea să prevină aruncarea prea intensă a lichidului de către gaz; *8* - dopul cu şlif; *9* - ştuţul pentru evacuarea gazului rămas în urma contactării, prevăzut cu o reducţie cu şlif; *10* - fundul aparatului care este emisferic în scopul unei confecţionări mai uşoare; *11* - ştuţul cu şlif pentru racordare mai uşoară; *12* - gîtul aparatului, realizat dintr-un şlif de 29 mm.

Aparatul Vodnár-1 se utilizează la operaţii şi procese care au loc la temperaturi mai înalte decît cea de cameră, unde aparatul trebuie să fie imersat într-o baie de încălzire.

Aparatul Vodnár-2, prezentat în schema din figura 2, este utilizat la operaţii şi procese care au loc la temperatura camerei, unde aparatul nu trebuie să fie imersat într-o baie de încălzire. Datorită acestor condiţii de lucru, acest aparat este dotat cu robinetul de golire *10*, prin care poate fi eliminat uşor conţinutul aparatului (inclusiv solvenţii de spălare), sau alteori, prin acelaşi robinet se pot lua şi probe pentru analiză. Aparatele Vodnár-1 şi -2 sînt adecvate regimului de lucru discontinuu.

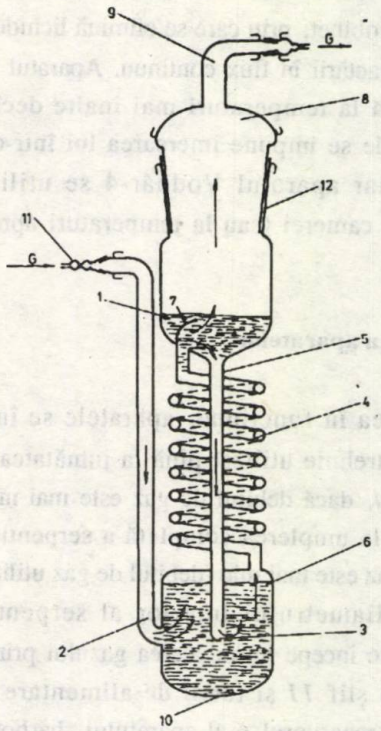


Fig. 1. Aparat Vodnár-1 cu serpentină de contactare şi amestecare autoindusă, cu funcţionare discontinuă, fără robinet de golire

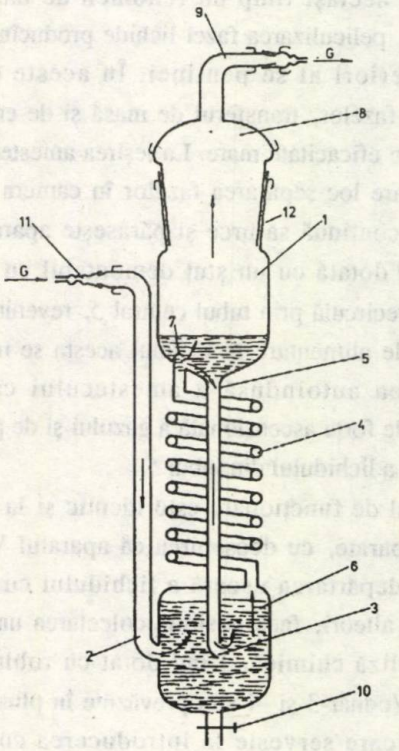


Fig.2. Aparat Vodnár-2 cu serpentină de contactare şi amestecare autoindusă, cu funcţionare discontinuă, cu robinet de golire

Aparatele Vodnár-3 şi Vodnár-4 (fig. 3 şi 4), sînt utilizate în regim continuu de funcţionare. Acestea, în comparaţie cu primele două tipuri, sînt dotate în plus cu tubul *10* de introducere continuă a fazei lichide şi cu ştuţul *13* cu robinet, prin care se elimină lichidul rezultat în urma contactării în flux continuu. Aparatul Vodnár-3 se utilizează la temperaturi mai înalte decît cea de cameră, unde se impune imersarea lui într-o baie de încălzire, iar aparatul Vodnár-4 se utilizează la temperatura camerei (sau la temperaturi apropiate de aceasta).

Funcţionarea aparatelor

La punerea în funcţiune, aparatele se încarcă cu lichidul ce trebuie utilizat pînă la jumătatea înălţimii serpentinei *4*, dacă debitul de gaz este mai mare de 10 l/h şi pînă la umplerea completă a serpentinei, dacă debitul de gaz este mai mic (debitul de gaz utilizabil, este funcţie a diametrului interior al serpentinei). În continuare se începe introducerea gazului prin piesa de legătură cu şlif *11* şi tubul de alimentare *2*. Gazul pătrunde în rezervorul *6* al aparatului, barbotează prin stratul de lichid aflat acolo, după care este obligat să pătrundă în serpentina *4* unde se produce un curent ascendent al amestecului gaz-lichid (sau gaz-lichid-solid) şi apare în acelaşi timp un fenomen de barbotare-peliculizare, peliculizarea fazei lichide producîndu-se pe pereţii interiori ai serpentinei. În aceste condiţii contactarea fazelor, transferul de masă şi de energie se realizează cu eficacitate mare. La ieşirea amestecului din serpentină are loc separarea fazelor în camera *1*, după care gazul continuă să urce şi părăseşte aparatul prin conducta *9* dotată cu un ştuţ demontabil cu şlif, iar lichidul se recirculă prin tubul central *5*, revenind mereu în camera de alimentare *6*. În felul acesta se realizează amestecarea autoindusă a amestecului care este întreţinută de forţa ascensională a gazului şi de presiunea hidrostatică a lichidului din tubul *5*.

Principiul de funcţionare este identic şi la celelalte tipuri de aparate, cu deosebirea că aparatul Vodnár-2 permite îndepărtarea uşoară a lichidului cu care s-a lucrat, sau alteori, face posibilă colectarea unor probe pentru analiză chimică, fiind dotat cu robinetul *10*. Aparatele Vodnár-3 şi -4 sînt prevăzute în plus cu tubul lateral *10* care serveşte la introducerea continuă a lichidului şi cu ştuţul *13*, prin care se elimină din aparat continuu lichidul rezultat în urma contactării fazelor.

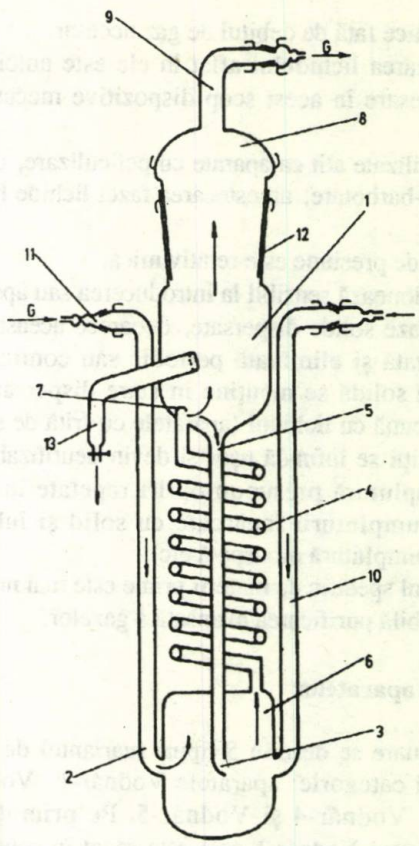


Fig. 3. Aparat Vodnár-3 cu serpentină de contactareşi amestecare autoindusă, cu funcţionare continuă, fără robinet de golire

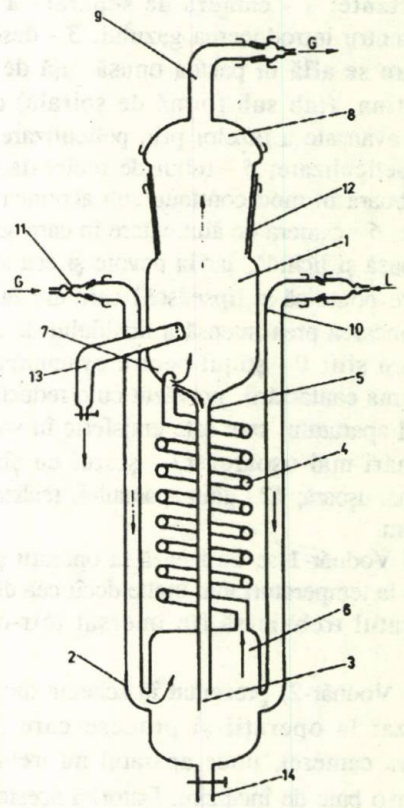


Fig4.. Aparat Vodnár-4 cu serpentină de contactare şi amestecare autoindusă, cu funcţionare continuă, cu robinet de golire

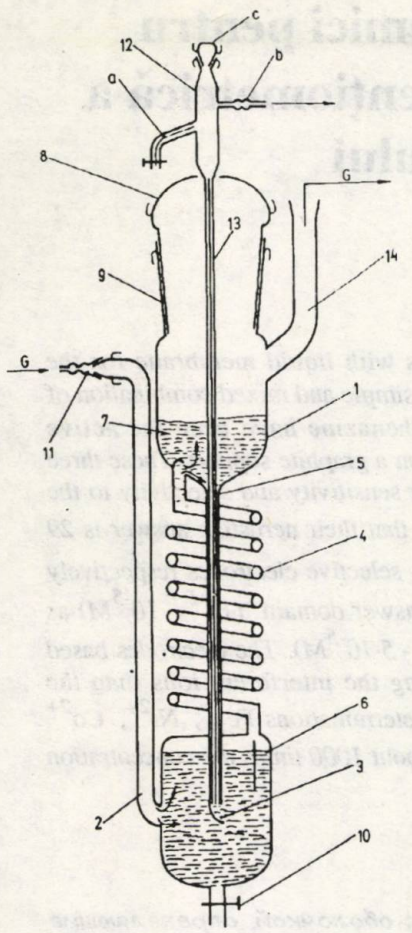


Fig.5. Aparat Vodnár-5 cu serpentină de contactare şi amestecare autoindusă, cu funcţionare discontinuă sau continuă, cu sau fără robinet de golire şi cu dispozitiv capilar pentru luarea probelor (în cazul unor studii cinetice)

Aparatul Vodnár-5 are acelaşi principiu de funcţionare ca cele anterioare, putînd fi utilizat în regim discontinuu sau continuu de lucru, dar mai este prevăzut şi cu dispozitivul *12* care se termină într-un tub capilar ce coboară în interiorul tubului de recirculare *5*, ajungînd în stratul de lichid aflat în camera de alimentare *6*. Prin acest dispozitiv se pot lua din aparat probe de lichid în scopul efectuării unor studii cinetice (fig. 5). La luarea probelor prin acest dispozitiv, se realizează o depresiune prin aspiraţie la ştuţul *b*, după care, din lichidul pătruns în interiorul dispozitivului *12* prin tubul capilar, se colectează probe de mărimi potrivite scopului, prin ştuţul capilar *a* dotat cu robinet. Eliminarea gazului rămas în urma contactării fazelor se face prin ştuţul cu şlif *14*.

În cazul cînd tubul din care se confecţionează serpentina de contactare are lungimea de 1 m, diametrul interior de 4,8 mm, lungimea tubului de recirculare *5* este de 12 cm (calculat deasupra nivelului de lichid din camera de alimentare *6)*, iar debitul de gaz variază între 4 - 44 l/h, debitul cu care se recirculă lichidul în aparat variază între 8 000 - 16 000 ml/h (în aparat se află 70 ml de lichid).

Bibliografie

1. VODNÁR, I., Brevet RO, nr. 75628, 1981.
2. VODNÁR, I., Brevet RO, nr. 96372, 1987.
3. VODNÁR, I. şi DEMETER-VODNÁR, J. Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, (Cluj-Napoca) 33, nr. 1, 1988, p. 63.
4. VODNÁR, J., J. Appl. Chem., 20, 1970, p. 99.

Intrat în redacţie: 13.IV.1990

CONSTANTIN LUCA
MARIA PLENICEANU
NICOLAE MUREŞAN

Senzori electrochimici pentru determinarea potenţiometrică a cuprului şi nichelului

C.Z.: 541.135.5

There have been achieved and described three electrodes with liquid membrane for the potentiometric determination of copper and nickel. Complex simple and mixed combination of Cu(II) ions and Ni(II) ions with 5, 6-dithiobenzo-7, 8-phenazine have been the active substances used in solutions of nitrobenzene as membranes on a graphite support. These three electrodes have been studied from the point of view of their sensitivity and selectivity to the Cu^{2+} and Ni^{2-} cations respectively. It has been established that their nernstian answer is 29 mV at 25°C. The Cu^{2+} - selective electrodes and the Ni^{2+} - selective electrodes respectively based on mixed complexes display an extension of linear answer domain (10^{-1} - 10^{-5}M) as compared to the elecrodes based on mixed complexes (10^{-1} - $5 \cdot 10^{-5}$M). The electrodes based on mixed complexes display a better selectivity regarding the interferent ions than the electrodes based on simple complexes. In potentiometric determinations Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} and Cu^{2+} ions interfere only if their concentration exceeds about 1000 times the concentration of the ions to study.

Осуществление и разрабатывание трех электродов с оболочкой, определяющие потенциометрию меди и никеля. Комплексные простые и смешанные соединения ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} с 5,6-дитиобензо-7, 8-феназином в нитробензоле составляли оболочку этих электродов. Эти осуществлённые электроды иссоедовались с точки зрения их чувствителъности и селективности катионов Cu^{2+} и Ni^{2+}. Во всех случаях установили нернстовой ответ 29МВ уа 25°С между 10^{-1}-$5 \cdot 10^{-5}$М для электродов с оболочкой на простых соединений и между 10^{-1}-10^{-5} М для тех на основе смешанных соединений. Селективностъ в то же время превосходит в слуае электродов со смешанными соединениями. Катионы Fe^{2+} Ni^{2+} и Ca^{2+} интерферирует определения Cu^{2+} если отношение M^{2+}/Cu^{2+} болъше 103, а катионы Fe^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} интерферируют определения Ni^{2+} если отношение M^{2+}/Ni^{2+} тоже болъше 10^3.

Literatura de specialitate semnalează, în ultimii ani, realizări importante în domeniul potenţiometriei analitice bazată pe utilizarea electrozilor ion-selectivi [1-8]. Posibilitatea de adaptare a acestor electrozi la analiza automată şi faptul că se obţin metode care permit determinarea concentraţiei libere a unor ioni în soluţie, au readus metodele potenţiometrice pe primele locuri în tehnicile instrumentale de analiză industrială. În ciuda acestor progrese, nu există încă o teorie generală, riguros elaborată, care să permită explicarea unitară a proceselor de electrod în corelaţie cu caracteristicile electrozilor ion-selectivi. Din această cauză nu se poate vorbi decît de ipoteze, mai mult sau mai puţin elaborate, aplicabile la un anumit tip de membrane, ipoteze care, deşi incomplete, permit dirijarea cercetărilor şi proiectarea de noi electrozi ion-selectivi.

Într-o lucrare anterioară [9] a fost descrisă realizarea şi caracterizarea unui electrod Ni-selectiv, cu membrană lichidă, constînd dintr-o soluţie de $[(C_2H_5)_4N]_2$ [Ni(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)$_2$] în nitrobenzen. Răspunsul acestui electrod la concentraţia ionilor de Ni^{2+} în soluţie a fost atribuit, în mod formal, unui proces de schimb al ionilor de nichel între soluţia apoasă de analizat şi soluţia

Dr. chim. MARIA PLENICEANU şi dr. chim. NICOLAE MUREŞAN, Universitatea din Craiova. Facultatea de Ştiinţe ale Naturii.
Prof. dr. chim. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic-Bucureşti. Facultatea de Chimie Industrială.

membranei în nitrobenzen. Sistemul se află în echilibru cînd potenţialele electrochimice ale ionului Ni^{2+} sînt egale în cele două faze, iar prezenţa nichelului în faza apoasă nu afectează activitatea acestui ion în faza organică care constituie membrana electrodului.

Pe baza acestei ipoteze de natură termodinamică, s-a dedus expresia potenţialului de membrană:

$$E = E^{o} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Ni^{2+}} \qquad (1)$$

în care $a_{Ni^{2+}}$ reprezintă activitatea ionilor Ni^{2+} în soluţia apoasă. Expresia (1) a fost verificată experimental. Ipoteza menţionată nu atestă mecanismul de funcţionare al electrodului, acesta avînd însă un răspuns nernstian, aşa cum arată expresia (1), a fost utilizat cu succes pentru elaborarea de metode potenţiometrice de determinare a nichelului. S-a dovedit astfel posibilitatea utilizării complecşilor de nichel cu ditioli pentru obţinerea de membrane selective pentru ionii de nichel.

În această lucrare se urmăreşte extinderea utilizării complecşilor cu ditioli pentru realizarea de noi electrozi cu membrană, prin:

- studiul comportării complecşilor micşti (în care alături de ditiol este prezent în complex un al doilea ligand);
- studiul comportării complecşilor similari, simpli şi micşti, ai unui alt cation şi anume Cu^{2+}.

Partea experimentală

Au fost realizaţi şi caracterizaţi trei electrozi cu membrană lichidă, nemenţionaţi în literatura de specialitate, utilizînd un electrod a cărui caracterizare a fost descrisă anterior [9].

Substanţele active, ale căror soluţii în nitrobenzen au constituit membranele pe suport de grafit, sînt următoarele combinaţii complexe:

Electrodul 1: $[(C_2H_5)_4N]_2$ [Cu(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)$_2$];

Electrodul 2: [$Cu(NH_3)_2$(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)];

Electrodul 3: [$Ni(NH_3)_2$(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)].

Electrozii 1 şi 2 sînt selectivi pentru ionul Cu^{2+}, iar electrodul 3 este selectiv pentru ionul de Ni^{2+}. Se poate observa că electrodul 1 utilizează ca substanţă activă un complex simplu, Cu-ditiol, care se extrage în nitrobenzen sub formă de pereche de ioni cu cationul tetraetilamoniu, iar electrozii 2 şi 3 utilizează complecşi micşti: Cu-amoniac-ditiol şi respectiv Ni-amoniac-ditiol, solubili în nitrobenzen.

Aceşti trei electrozi au fost studiaţi din punct de vedere al sensibilităţii şi selectivităţii în raport cu cationii Cu^{2+} şi respectiv Ni^{2+}, stabilindu-se că ei urmează o relaţie de tip (1), între limite de concentraţie indicate în tabelul 1.

În acelaşi tabel sînt trecute şi constantele de selectivitate în raport cu cîţiva cationi frecvent prezenţi alături de cupru şi nichel. De asemenea, în tabelul 1 sînt date pentru comparaţie şi valorile referitoare la electrodul Ni^{2+} -selectiv studiat anterior [9], care are la bază complexul simplu: $[(C_2H_5)_4N]_2$ [Ni(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)$_2$], indicat în tabel prin "Electrodul 4".

Mărimile prezentate în tabelul 1 sînt rezultatul determinărilor efectuate la 25°C şi o tărie ionică a soluţiilor de 0,4 asigurată cu KNO_3 (ionii K^+ şi NO_3^- nu influenţează potenţialul de electrod) şi la *p*H=4,2 realizat cu soluţie tampon de acid acetic 0,2 M+ acetat de sodiu 0,2 M, după Walpole [10]. Domeniul de *p*H, în care ionul H^+ nu interferă semnificativ, este cuprins între 2,5 şi 8. Determinările potenţialelor de electrod au fost efectuate în raport cu un electrod saturat de calomel, măsurările avînd o precizie de ±0,5mV. Toate determinările au fost repetate de 3-4 ori, reproductibilitatea fiind de ± 2mV. În tabelul 2 sînt date valorile tensiunilor electromotoare ale celulelor electrochimice de tipul:

Fir de oţel inoxidabil	Membrană pe suport de grafit	Soluţie apoasă de analizat (Cu^{2+} sau Ni^{2+})	KCl saturat	Electrod de calomel

(2)

realizate cu electrozii ion-selectivi din tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE ELECTROZILOR Cu^{2+} - SELECTIVI ŞI RESPECTIV Ni^{2+} - SELECTIVI LA 25°C ŞI TĂRIE IONICĂ $\mu = 0,4$ (KNO_3)

Electrod	$\frac{\Delta E}{\Delta \lg c}$ la 25°C, mV	Domeniul de răspuns liniar, M	Constantele de selectivitate în raport cu cationii			
			Cu^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}
1	29	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$	-	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$
2	29	$10^{-1} - 10^{-5}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$22 \cdot 10^{-3}$
3	29	$10^{-1} - 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
4	29	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-	$1 \cdot 10^{-3}$	$63 \cdot 10^{-3}$

Tabelul 2

VALORILE T.E.M. ALE CELULELOR DE TIP (2) LA 25°C ŞI TĂRIE IONICĂ $\mu = 0,4$ (KNO_3)

Electrodul 1		Electrodul 2		Electrodul 3	
Concentraţia de Cu^{2+}, M	E, mV	Concentraţia de Cu^{2+}, M	E, mV	Concentraţia de Ni^{2+}, M	E, mV
10^{-1}	215	10^{-1}	316	10^{-1}	194,5
10^{-2}	186	10^{-2}	287	10^{-2}	165,5
10^{-3}	157	10^{-3}	258	10^{-3}	136,5
10^{-4}	128	10^{-4}	229	10^{-4}	108
10^{-5}	104	10^{-5}	201	10^{-5}	80
10^{-6}	94	10^{-6}	186	10^{-6}	68

Constantele de selectivitate în raport cu cationii indicaţi în tabelul 1 au fost determinate prin metoda Eisenman [11].

Din tabelele 1 şi 2 reiese că electrozii Cu^{2+} -selectivi, respectiv Ni^{2+} - selectivi, pe bază de complecşi micşti, prezintă o extindere a domeniului de răspuns liniar şi o mai bună selectivitate în raport cu ionii interferenţi, comparativ cu electrozii pe bază de complecşi simpli. În toate cazurile răspunsul electrozilor este nernstian de 29 mV la 25° C. Electrozii studiaţi pot fi deci utilizaţi pentru determinarea potenţiometrică directă sau prin titrare potenţiometrică a ionilor Cu^{2+}, respectiv Ni^{2+}, dacă elementele interferente nu depăşesc o concentraţie de 1 000 de ori mai mare în raport cu concentraţia ionului care se determină.

Electrozii 1,2 şi 3 se comportă similar în titrările potenţiometrice cu electrodul 4 pentru care au fost date exemple de aplicaţii în titrarea potenţiometrică a Ni^{2+} [9].

Sinteza 5,6-ditiobenzo-7,8 fenazinei a fost realizată după procedeul indicat de N. Mureşan [12]. Complexul simplu de cupru cu 5,6-ditiobenzo-7,8-fenazina a fost sintetizat după indicaţiile din literatură cu privire la complecşii ditiolilor cu cationii metalelor [13-16]. Complecşii micşti ai cuprului şi nichelului cu 5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină şi amoniac au fost sintetizaţi după cum urmează:

Sinteza complexului [$Cu(NH_3)_2$(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)]

S-a dizolvat 1 g de $CuCl_2$ anhidră în exces de NH_3 25% pînă la apariţia coloraţiei albastru intens, ceea ce corespunde cu formarea cationului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Soluţia de ligand a fost obţinută prin dizolvarea la cald a 2,5 g de ditiol proaspăt preparat în cantitate minimă de DMFA. Complexul mixt $[Cu(NH_3)_2$(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)] s-a obţinut prin adăugarea picătură cu picătură şi sub agitare continuă a soluţiei de ligand la soluţia cationului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ şi prin lăsarea timp de 24 h a amestecului obţinut la temperatura camerei. Precipitatul fin, cristalin, de culoare maron-închis, care se obţine, a fost filtrat pe un creuzet G_4, spălat de cîteva ori cu apă distilată, apoi cu etanol şi eter etilic absolut şi uscat în exicator la vid. Complexul astfel obţinut are puritate corespunzătoare pentru a putea fi folosit ca atare.

Sinteza complexului [$Ni(NH_3)_2$(5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină)]

S-a dizolvat 1 g de $NiCl_2 . 6H_2O$ în exces de NH_3 25% pînă cînd coloraţia soluţiei se stabilizează la albastru intens. La soluţia obţinută se adaugă în picătură şi sub agitare continuă soluţia de ligand obţinută la rîndul ei prin dizolvarea la cald a 1,5 g ditiol proaspăt preparat în cantitate minimă de DMFA. Precipitatul fin, cristalin, de culoare verde închis, al complexului mixt, care se obţine, se lasă în repaus timp de 24 h la temperatura camarei, după care se filtrează pe un creuzet filtrant G_4, se spală de cîteva ori cu apă distilată şi cu alcool etilic absolut. După uscare într-un exicator de vid, produsul se poate folosi ca atare, avînd puritate corespunzătoare scopului urmărit.

Determinarea structurii şi a proprietăţilor complecşilor simpli şi micşti ai ionilor Cu(II) şi Ni(II) cu 5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină a fost făcută pe baza corelării datelor obţinute din analiza chimică elementară, din determinări de punct de topire şi respectiv de conductibilitate electrică molară, analiza spectrelor în domeniile ultraviolet, vizibil şi infraroşu, precum şi din spectrele de rezonanţă electronică de spin.

Concluzii

Au fost realizaţi şi descrişi, pentru prima oară în literatura de specialitate, trei electrozi cu membrană lichidă, sensibili la concentraţia ionilor de Cu^{2+}, respectiv de Ni^{2+} în soluţie apoasă. Electrozii realizaţi prezintă un răspuns cationic cu o pantă de 29 mV la 25° C într-un domeniu de concentraţie cuprins între 10^{-1} şi 5.10^{-5} M pentru cei care au la bază complecşi simpli, respectiv între 10^{-1} – 10^{-5} M pentru cei care au la bază complecşi micşti.

Electrozii Cu^{2+} -selectivi, respectiv Ni^{2+} -selectivi pe bază de complecşi micşti prezintă o extindere a

domeniului de răspuns liniar şi o mai bună selectivitate în raport cu ionii interferenţi, comparativ cu electrozii pe bază de complecşi simpli.

În cadrul acestor determinări realizate cu electrozii Cu^{2+} -selectivi nu interferă ionii Fe^{2+}, Ni^{2+} şi Co^{2+}, iar în determinările realizate cu electrozii Ni^{2+} -selectivi nu interferă ionii Fe^{2+}, Cu^{2+} şi Co^{2+}, dacă concentraţia acestora nu depăşeşte de aproximativ 1 000 de ori concentraţia ionilor de Cu^{2+}, respectiv de Ni^{2+}

Bibliografie

1. BUCK, R.P., Anal. Chem., 50, nr. 5, 1978, p. 17 R.
2. LUCA, C. şi SEMENESCU, G., Rev. Chim. (Bucureşti) 26, nr. 11, 1975, p. 946.
3. SENZEL, A.J., "Instrumentation in Analytical Chemistry", ACS Reprint Collection, American Chemical Society, Washington, 1973, p.224, 230.
4. LITEANU, C., HOPÎRTEAN, E., POPESCU, I., RÎCĂ, I. şi ŞTEFĂNIGĂ, E., Anal. Chem., 50 nr. 8, 1978, p. 1202.
5. NEGOIU, D., IONESCU, M. şi CRISTESCU, C., Rev.. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 1, 1981, p. 67.
6. PUNGOR, E. şi TOTH, K., Kem Kozlem., 39, nr. 1, 1973, p. 1.
7. HAVAS, J., KECSKÉS, L., NYIRŐ, K., PATKO, M. şi SZŐKE, I., Hung. Sci. Instruments, 43, 1978, p. 7.
8. KIMURA, K., TAMURA, H. şi SHONO, T., J. Electroanal.Chem., 105, 1979, p. 335.
9. LUCA, C., PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Rev. Chim. (Bucureşti), 27 nr. 12, 1976, p. 1088.
10. LUCA, C., PH-ul şi aplicaţiile lui, Ed. Tehnică Bucureşti, 1973.
11. CONTI, F. şi EISENMAN, G., Biophys, J., 6, 1966, p. 227.
12. MUREŞAN, N., Teză de doctorat, Inst. Politehnic Bucureşti, 1975.
13. MORRISON, C.D. şi FURST, A., J. Org. Chem., 21, 1956, p. 470.
14. THERIOT, L.J., GANGULI, K.K., KAVARNOS, S. şi BERNAL, I., J. Inorg. Nuclear Chem., 31, 1969, p. 3133.
15. SCHRAUZER, G.N. şi MAYWEG, V. P., J. Amer. Chem. Soc., 84, 1962, p. 3221.
16. GRAY, H.B., WILLIAMS, R. şi BERNAL, I., J. Amer. Chem. Soc., 84, 1962, p. 3596.

Intrat în redacţie: 5.VII.1990

recenzii

Sydney Ross, Nineteenth-Century Attitudes: Men of Science. **Secolul XIX. Atitudini: Oameni de ştiinţă.** Ed. Kluwer Academic Publishers, 1991, Seria Chimie şi Chimişti

Lucrarea, care constitue al 13-lea volum din seria dedicată examinării şi istoriei dezvoltării chimiei, de la ştiinţa de sine pînă la discipline separate (de sine stătătoare), descrie personalităţi, procese (studii), cercetări teoretice şi practice, care au contribuit la dezvoltarea ştiinţelor chimice.

Lucrarea, structurată pe 7 capitole şi un epilog, abordează sub forma unei interesante lucrări de "istoria ştiinţelor" domenii de mare importanţă cu aplicaţii şi utilizări remarcabile, azi, în lumea ştiinţelor chimice (corect a chimiei fizice).

Astfel, în capitolul 1, se prezintă din punct de vedere filozofic şi ştiinţific dezvoltarea principalelor idei care conduc la abordarea ştiinţifică, la triada cercetare-cercetător-ştiinţă. Toate acestea sub forma unei abordări istorice, sociologice, plecînd de la contribuţiile antichităţii, Euclid, Aristotel etc., ajungînd la perioadele marcate de contribuţiile lui Newton, Loke, Hegel, Helmholtz etc., pînă la contribuţiile secolului XIX, cu prelungire pînă în epoca modernă (contemporană).

Capitolul 2 abordează istoria şi contribuţiile aduse de Volta şi implicaţiile potenţialului Volta în chimie. Se prezintă evoluţia cercetărilor în acest domeniu al electricităţii de la descoperirea galvanizării de către Luigi Galvani, pînă la studiile lui Alesandro Volta. Astfel, sînt prezentate legile empirice ale "pilelor Volta" cu aplicaţii în domeniul chimiei, dar şi conceptele de diferenţă de potenţial Galvani-Volta. Este de reţinut efectul acestor studii în teoria electrozilor şi a soluţiilor.

Capitolul 3 abordează un domeniu de mare importanţă şi anume inducţia electromagnetică, plecînd de la descoperirea lui Hans Christian Oersted privind efectul magnetic al curentului electric staţionar pînă la "clădirea" electrodinamicii, precizîndu-se contribuţiile lui Ampère, Arago, Dave, Wallaston, Faraday, Fresnel, ş.a. (cercetări, experienţe, concepte şi noţiuni noi etc).

Capitolul 4 se referă la originea şi termenii electrochimiei prin prisma contribuţiei lui Faraday şi a altor savanţi (cercetători).

Astfel, se prezintă evoluţia termenilor electrochimiei: electrod, electrolit, electroliză, anod, catod, ion, anion, cation, precum şi a unor noi termeni (definiţii) ca: "stări electronice", "repulsie", "atracţie" (legate de problemele electrochimiei).

Capitolul 5 prezintă contribuţiile cercetărilor lui John Frederick William Herschel privind legătura între chimia fundamentală şi aplicată în procesul fotografic, precum şi evoluţia unor termeni consacraţi în domeniul procesului fotografic.

Capitolul 6 prezintă contribuţiile ştiinţifice ale celor doi oameni de ştiinţă Herschel şi Faraday, prin viziunea unor lucrări enciclopedice (I.A.Mill, H.S.Brase, W.S. Jevons).

Capitolul 7 prezintă o analiză a activităţii lui Herschel prin prisma unei lucrări a lui Mill "Libertatea", în care sînt scoase în evidenţă contribuţiile lui Herschel prin prisma istoricului, filozoficului, economicului şi socialului.

În Epilog sînt prezentate cîteva probleme de responsabilitate socială a ştiinţei, legate de contribuţia oamenilor de ştiinţă ai secolului XIX.

Lucrarea conţine, de asemenea, portretele unor mari oameni de ştiinţă ai secolului XIX (fizicieni, chimişti etc) ca: Ampère, Volta, Faraday, Herschel, Hall, Nicholl.

Prin valoarea ştiinţifică, istorică, modernă a unor probleme de mare importanţă teoretică şi practică, lucrarea se adresează deopotrivă cercetătorilor, profesorilor, studenţilor, din domeniul fizicii, chimiei, ingineriei etc.

N. Moşescu

ECATERINA VASILESCU
PAULA DROB
MARIA STRETCU

Comportarea la coroziune în mediul marin a unor protecţii realizate din noi tipuri de cauciucuri indigene

C.Z.: 620.193 : 27 : 678.4

The paper presents the chemical resistance of the protective coatings, realised from new types of rubbers and ebonites, under laboratory conditions (sea water, salty fog, and moisture at low temperatures) and in the Black Sea water and atmosphere. The usefulness of these materials was defined.

Работа представляет химическую устойчивостъ защитных покрытий изготовлены новыми видами качука и збонита в лаборатории (морсая вода, солевой туман, влажная среда у низких температур) и в воде и атмосфере Чёрного моря. Устанавливаются области применения зтих веществ.

Coroziunea în mediul marin provoacă pagube mari construcţiilor şi instalaţiilor; de aceea se impune atît o alegere judicioasă a materialelor de construcţie, cît, mai ales, utilizarea unor sisteme de protecţie adecvate.

Astfel de materiale anticorozive sînt acoperirile protectoare cu folii de elastomeri, care se folosesc datorită bunelor proprietăţi mecanice, rezistenţei mari la atacul chimic, uşurinţei de aplicare şi costului lor redus [1-3].

Coroziunea în mediul marin variază după anumite reguli caracteristice climatului marin cum ar fi: temperatura, viteza de curgere, conţinutul de săruri, oxigen, microorganisme ale apei de mare şi respectiv umiditatea aerului, viteza vîntului, frecvenţa şi durata ploilor, intensitatea razelor solare, gradul de impurificare a aerului cu gaze industriale, temperatura pentru atmosfera marină.

Aceste condiţii nu pot fi reproduse cu exactitate în experienţele de laborator şi de aceea pe lîngă determinări accelerate de laborator se efectuează şi determinări de lungă durată în condiţii naturale.

În această lucrare se prezintă rezultatele obţinute în condiţii de laborator, privind rezistenţa chimică în apă de mare, ceaţă salină şi mediu umed la temperaturi scăzute, precum şi rezultatele înregistrate pe teren în apa şi atmosfera Mării Negre pentru protecţiile realizate din noi tipuri de cauciucuri şi ebonite, unele conţinînd şi diferite procente de cauciucuri sintetice şi anume: cauciucuri pe bază de cauciuc natural de tip TM, NZ7, NZ18, INEC (75%), INC1 (50%), INC25 (25%), ebonite pe bază de cauciuc natural de tip INE1 (50%), INE8G (50%), INE25 (25%), NE6G; cauciucuri pe bază de cauciuc butilic de tip Folbav, Butarom, pe bază de polietilenă sulfoclorurată de tip PESC, PR7, PESCAR, HT42, pe bază de cauciuc izoprenic de tip ISC1, din deşeuri de tip Hidrofol, Policar.

Încercări în condiţii de laborator

Partea experimentală

Studiile s-au efectuat pe materiale simple şi pe materiale aplicate sub formă de acoperiri (protecţii) pe suport metalic.

Încercările experimentale pe foliile simple au fost efectuate pe epruvete tip "halteră", tăiate din foliile vulcanizate de grosimi cuprinse între 1-4 mm. Pentru studiul acestor cauciucuri sub formă de acoperiri s-au utilizat probe metalice (oţel carbon cu dimensiunile de 80

Chim. ECATERINA VASILESCU, chim. PAULA DROB şi chim. MARIA STRETCU, Academia Română. Institutul de Chimie Fizică-Bucureşti.

x 40 x 2 mm), care înainte de acoperire au fost curăţate, degresate, sablate cu nisip, imediat după aceea acoperite cu un strat de grund anticoroziv ., un strat de ebonită (adecvată fiecărui cauciuc) şi două straturi de cauciuc sau numai două straturi de cauciuc aplicate cu ajutorul unui adeziv special.

Metodele de încercare a capacităţii protectoare au fost: metoda imersiei totale a epruvetelor în mediile lichide şi metoda expunerii în ceaţă salină şi mediul umed la temperaturi scăzute.

Pentru urmărirea variaţiei în timp a comportării materialelor în mediile lichide şi mediul umed la temperaturi scăzute s-au efectuat verificări experimentale la intervale de 350, 700, 1400, 2100, 4200, 8400 h (echivalent cu 2 săptămîni, 1, 3, 6, 12 luni), iar pentru cele expuse în ceaţă salină după aceleaşi intervale care corespund la 100, 200, 300, 600, 1200, 2400 h de pulverizare continuă.

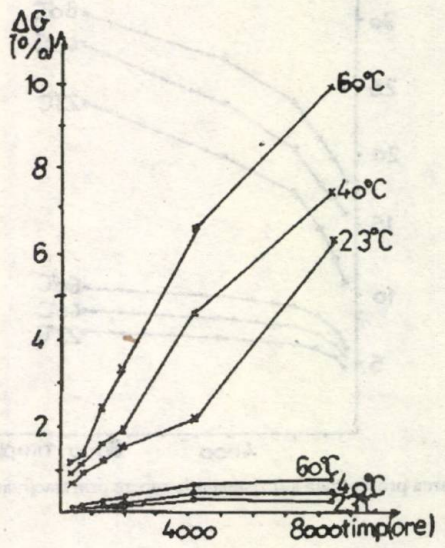
Încercările experimentale s-au efectuat respectîndu-se normele în vigoare privind condiţionarea şi modul de experimentare a probelor [4-7].

Mediile corozive de lucru au fost apa de mare naturală, proaspătă, decantată şi filtrată pentru îndepărtarea microorganismelor şi particulelor în suspensie la temperaturile de 23, 40, 60°C, ceaţa salină obţinută prin pulverizarea ciclică a apei de mare naturală (timp de 7h pulverizare la 40°C şi 17h fără pulverizare la temperatura ambiantă şi la o umiditate de 65 - 75%) şi mediu umed la -4, -12, -20°C.

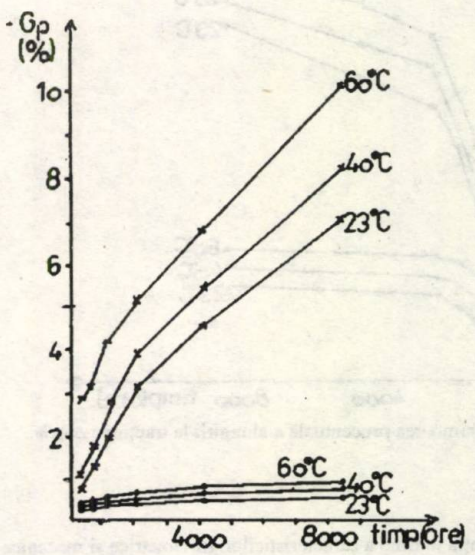
Aprecierea rezistenţei chimice s-a făcut gravimetric [8-11], fizico-mecanic [12-15] şi vizual. Gravimetric s-au determinat: modificarea procentuală a greutăţii în urma expunerii $\Delta G(\%)$, pierderea procentuală în greutate $G_p(\%)$ şi absorbţia procentuală de lichid $A(\%)$; fizic s-a evaluat schimbarea durităţii (D), iar mecanic schimbarea procentuală a rezistenţei la rupere prin tracţiune $\Delta R_t(\%)$ şi alungirii la rupere prin tracţiune $\Delta A_t(\%)$, iar vizual s-a urmărit modificarea aspectului (apariţia şi mărimea defectelor, decolorarea, schimbarea culorii, fisurarea, exfolierea, băşicarea). S-a ţinut seama de normele în vigoare [16-17] conform cărora o modificare cu mai mult de 5% a greutăţii, de 25% a rezistenţei mecanice şi alungirii şi cu 30 de puncte a durităţii arată că materialul îşi pierde capacitatea de protecţie şi s-a apreciat aceasta ca fiind corespunzătoare (C), satisfăcătoare (S) şi necorespunzătoare (N).

Rezultate experimentale

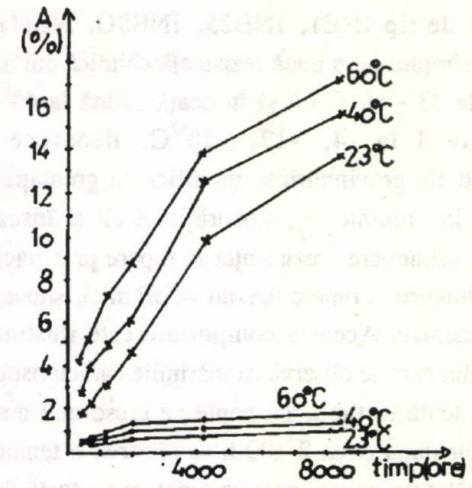
Cauciucurile de tip TM, INEC, INC1, INC25, Folbav, Butarom, PESC, PR7, PESCAR, ISC1, ebonitele de tip INE1, INE25, INE8G, NE6G, ca materiale simple, au o bună rezistenţă chimică atît în apă de mare la 23 - 60°C cît şi în ceaţă salină la 40°C şi mediu umed la -4, -12, -20°C, deoarece atît caracteristicile gravimetrice, modificarea greutăţii ΔG, pierderea în greutate G_p, absorbţia A cît şi însuşirile mecanice: schimbarea rezistenţei la rupere prin tracţiune ΔR_t şi a alungirii la rupere ΔA_t au valori mici, situate sub limitele admise. Această comportare este ilustrată în figura 1, din care se observă că mărimile caracteristice au o variaţie lentă în timp, cu pante ce cresc mai mult la început, iar după circa 2 100 h se observă o tendinţă a curbelor către un palier, care se menţine pe toată durata experimentărilor (8 400h), ceea ce denotă reactivitate scăzută. Vizual nu s-au semnalat modificări esenţiale ale



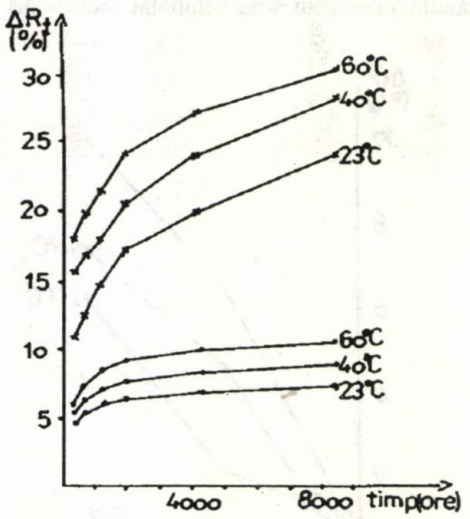
a) schimbarea procentuală a greutăţii $\Delta G\%$



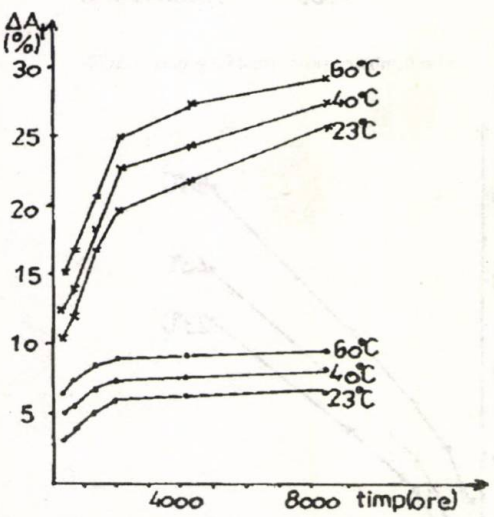
b) pierderea procentuală în greutate $G_p\%$



c) absorbţia procentuală de lichid $A\%$



d) schimbarea procentuală a rezistenţei la rupere prin tracţiune $\Delta R_t\%$



e) schimbarea procentuală a alungirii la tracţiune $\Delta A_t\%$

Fig. 1. Variaţia în timp a caracteristicilor gravimetrice şi mecanice ale cauciucurilor de tip Folbav (o—o) şi HT42 (x—x), în apă de mare la diferite temperaturi.

aspectului exterior, confirmînd, şi pe această cale, buna comportare. Aplicate sub formă de acoperiri materialele menţionate conferă o bună protecţie metalului, probele rămînînd aproape neschimbate, iar caracteristicile gravimetrice şi fizice variind în limitele admise.

Cauciucurile de tip NZ7 şi Policar prezintă calităţi protectoare bune în apă de mare la 23 şi 40°C, ceaţă salină la 40°C şi mediu umed la -4, -12, -20°C, cele de tip NZ18, Hidrofol sînt corespunzătoare în apă de mare la 23°C, ceaţă salină la 40°C şi mediu umed la temperaturi scăzute, iar cele de tip HT42 prezintă calităţi protectoare slabe rezistînd numai în ceaţă salină la 40°C. Această comportare slabă este ilustrată în figura 1 prin depăşirea limitelor admise la mărimile ΔG, G_p, A, ΔR_t, ΔA_t şi prin variaţiile aproape liniare a acestor mărimi, cu pante mari, denotînd o reactivitate mărită. Vizual se observă modificări ca: apariţia de fisuri, ciupituri, băşici, umflare etc. Sub formă de protecţii s-a evidenţiat o comportare asemănătoare cu a materialelor simple.

Încercări în condiţii naturale marine

Partea experimentală

Studiile s-au efectuat pe protecţii (açoperiri) realizate din materialele menţionate, aplicate pe suport metalic (plăci de 150.x 150 x 2mm) tehnologia de aplicare fiind aceeaşi [4].

Pentru efectuarea experimentărilor "in situ" au fost alese următoarele condiţii: imersia totală în mare şi expunerea în atmosferă marină.

Imersia totală în mare s-a realizat pe o staţie plutitoare amplasată la circa 2km de ţărm, unde adîncimea apei este de 10 m. Probele montate pe rame metalice au fost suspendate pe această staţie la adîncimea de 2m.

Expunerea în atmosferă marină s-a efectuat pe un poligon de încercări, amplasat chiar pe malul mării. Probele au fost bine fixate pe stative, în poziţie înclinată la 45°, orientate spre Sud, evitîndu-se tensionarea şi atingerea lor.

Pentru urmărirea variaţiei în timp a comportării s-au efectuat verificări ale probelor la intervale de 1, 3, 6, 12, 24, 36 luni.

Aprecierea rezistenţei chimice a avut în vedere criterii cantitative şi calitative. Cantitativ s-a determinat modificarea procentuală a greutăţii, iar calitativ s-a urmărit modificarea aspectului (apariţia şi mărimea defectelor, decolorarea, schimbarea culorii, fisurarea, exfolierea, băşicarea) după expunere şi modificarea durităţii.

Rezultate experimentale

Comportarea la imersie în mare

În condiţiile imersiei în mare, pe lîngă atacul chimic cauzat de agresivitatea apei de mare, are loc şi fenomenul de depunere de organisme marine (fouling) pe suprafaţa probelor. Organismele de fouling din apa Mării Negre cel mai des întîlnite sînt: barnaclele (de obicei Ballanus), moluştele (scoici şi midii) şi algele verzi. Modul de formare a depunerilor biologice este următorul: la început se depun organisme mici de Ballanus, care au o aderenţă foarte mare la elastomeri şi constituie stratul de ancorare al depunerilor ulterioare, care constau din midii, scoici şi deasupra alge. Stratul ancora de Ballanus îngreunat cu depunerile ulterioare, în timp, exercită în locurile de ancorare o acţiune de distrugere mecanică, de măcinare, care poate duce la degradarea treptată a acoperirilor protectoare [18, 19]. De aceea este necesar ca studiile de imersie în mare să se desfăşoare pe perioade foarte lungi de timp (5-10 ani).

Probele au fost imersate în mare la sfîrşitul lunii iunie. Verificările periodice au evidenţiat acoperirea lor cu depuneri biologice: după 1 lună, aceste depuneri au acoperit suprafaţa în proporţie de 20% şi au constat în majoritate din Ballanus; după 3 luni, suprafaţa a fost acoperită în proporţie de 80-90% cu depuneri groase formate din Ballanus, scoici şi alge; apoi pe parcursul următoarelor 9 luni, depunerile nu s-au mai intensificat, deoarece au coincis cu lunile de toamnă-iarnă-primăvară (în care foulingul nu se înmulţeşte) şi s-au extins foarte mult în lunile de vară ale anilor următori ajungînd la o grosime de 3-5 cm.

După îndepărtarea depunerilor biologice nu s-au constatat modificări importante ale aspectului exterior (cu excepţia unor mici escavaţii în care au fost ancorate organismele de Ballanus) şi a aderenţei la suportul metalic; schimbarea procentuală a greutăţii este mică, situată sub limita admisă, chiar după 36 luni de imersie în apa Mării Negre; de asemenea duritatea s-a modificat foarte puţin, pentru majoritatea materialelor studiate, cu excepţia cauciucului tip HT42 care s-a umflat şi deslipit de pe suport după 6 luni de experimentare.

Tabelul 1

APRECIEREA CAPACITĂŢII PROTECTOARE A MATERIALELOR

Materialul	In condiţii de laborator 8400 h							In condiţii naturale					
	Apă de mare			Ceaţă salină	Mediu umed			Apa Mării Negre			Atmosferă marină		
	23°	40°	60°	40°C	-4°	-12°	-20°	12L	24L	36L	12L	24L	36L
Cauciucuri													
TM	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	S
NZ7	C	C	N	C	C	C	C	C	C	C	C	N	N
NZ18	C	S	N	C	C	C	C	C	C	C	C	N	N
INEC	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	N
INC1	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	N
INC25	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	N
Folbav	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Butarom	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
PESC	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
PR7	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
PESCAR	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
HT42	N	N	N	C	N	N	N	N	N	N	N	N	N
ISC1	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	N
Hidrofol	C	N	N	C	C	C	C	C	C	C	C	C	N
Policar	C	C	N	C	C	C	C	C	C	C	C	C	N
Ebonite													
INE1	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
INE8G	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
INE25	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
NE6G	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C

Comportarea în atmosferă marină

Cele 19 tipuri de protecţii au fost expuse în atmosferă marină în acelaşi timp cu cele imersate în mare adică la începutul verii. La verificările periodice s-a constatat o comportare diferenţiată: cauciucurile tip PESC, PESCAR, PR7, Folbav, Butarom, ebonitele tip INE1, INE25, INE8G, NE6G au o comportare corespunzătoare timp de 36 luni, cauciucurile tip TM, INEC, INC1, INC25, ISC1, Hidrofol şi Policar sînt garantate 24 luni, iar cele tip NZ7, NZ18, HT42 conferă bună protecţie suportului timp de 12 luni. S-a constatat că deteriorarea acestor materiale are loc prin îmbătrînire, fisurare, umflare.

Concluzii

Încercările experimentale în condiţii de laborator şi în mediul natural marin au permis delimitarea domeniilor de utilizare a materialelor, aşa cum rezultă din tabelul 1.

Bibliografie

1. LABUTIN, A., Kauciuki v antikorozionoi tehnike, Goshimizdat, Moscova, 1962.
2. TIYSSAUTIER, H., "Utilisation des feuilles minces d' elastomeres de synthese dans la protection contre la corrosion", Paris, 1971.
3. RANNEY, W., "Coatings Recent Development", Noyes Data Corporation, Londra, 1976.
4. RADOVICI, O., VASILESCU, E., DROB, P. şi STRETCU, M., Mat. Plastice, 22, nr.3, 1985, p.188.
5. *** STAS 6744,1963
6. *** STAS 2149,1967
7. *** STAS 8078,1968
8. FERNER, O., H. şi CASH, R., A., Plastics, Materials, Protection, 3, nr.6, 1964, p.20.
9. SCHÖNN, N', Mat. Protection, 6, nr.6, 1967, p.44
10. VON DELINDER, G., S., Mat. Protection, 2, nr.5, 1963, p.30
11. BARD, d., W., Mat. protection, 1, nr.5, 1968, p.27
12. *** ASTM D 395, 1978
13. *** ASTM D 412, 1980
14. *** ASTM D 430, 1973
15. *** ASTM D 581-61, 1974
16. FRANK, K., "Prüfungsbuch für Kautschuk und Kunststoffe", Berliner Union, Stuttgart, 1955.
17. NITSCHE, W., "Praktische Kunststoffprüfung" Springer Verlag, Berlin 1961.
18. ALUMBAUGH, R., L., Mat. Protection and Performance, 9, nr.8, 1970, p.13
19. SIMPLETON, Jr., W., T., Mat. Protection, and Performance, 9, nr.11, 1970, p.37

Intrat în redacţie: 8.I.1991

recenzii

W.A.Jenkins, J.P.Harrington, Packaging Foods with Plastics. **Ambalarea produselor alimentare cu materiale plastice** TECHNOMIC Publ. Comp., U.S.A., 1991

Monografia cu titlul menţionat mai sus conţine informaţii deosebit de utile referitoare la un domeniu de interes în prezent - ambalarea produselor alimentare cu materiale plastice.

Primele cinci capitole constituie o introducere în ceea ce priveşte materialele utilizate în ambalajele alimentare - polimerii. Se porneşte de la o analiză interesantă privind evoluţia producţiei şi cauzele sociale care au impus modificarea necesităţilor de ambalare a produselor alimentare.

Sînt descrise în capitolul 2 principalele tehnologii de obţinere a ambalajelor din materiale plastice: extrudere, coextrudere, laminare, tremoformare, injecţie etc. Corelate cu modul de obţinere a ambalajelor sînt analizate principalele proprietăţi ale materialelor polimerice care le fac apte de a fi utilizate în producerea acestora.

Capitolul 4 descrie principalele tipuri de polimeri, structura lor chimică, tehnologiile de obţinere şi domeniile de utilizare în ambalaje, în funcţie de proprietăţi.

Această primă parte constitue un bun ghid pentru specialiştii în producţie de ambalaje, nespecializaţi în domeniul polimerilor.

Capitolul 5 este dedicat tipurilor de utilaje necesare obţinerii de ambalaje diverse.

Al şaselea capitol este un liant între cele două mari domenii analizate în această carte: industria polimerilor şi cea alimentară. Se analizează ca un tot cele două tipuri de activităţi care au ca rezultat obţinerea de produse alimentare ambalate. Ca o consecinţă logică sînt prezentate şi modalităţile de distribuire către cumpărător a acestor produse.

Începînd cu capitolul 7 urmează cinsprezece capitole în care sînt descrise principalele tipuri de alimente şi ambalajele recomandate pentru ele. Sînt analizate astfel ambalajele pentru: carne proaspătă şi preparată, peşte, legume, lapte, brînză, băuturi, cafea, cereale, dulciuri, grăsimi, condimente, fructe, produse pentru copii şi animale de casă. Aceste capitole sînt deosebit de interesante, atît pentru specialistul care lucrează în domeniul alimentar, cît şi pentru cel care lucrează în domeniul polimerilor. În funcţie de specificul fiecărui aliment, de condiţiile sale de conservare se menţionează tipurile de materiale care se recomandă a fi utilizate pentru ambalare precum şi utilajele corespunzătoare.

Deosebit de mare accent se pune şi pe modul în care trebuie asigurată o atmosferă controlată între produsul alimentar şi ambalaj.

Ultimul capitol, 22, se ocupă de problemele de poluare şi depoluare, apărute în urma creşterii deşeurilor de ambalaje alimentare. Se face o analiză comparativă a diferitelor zone geografice, Japonia, S.U.A. în ceea ce priveşte preocuparea de eliminare a poluării.

Cartea se încheie cu un glosar foarte util care cuprinde principalii termeni utilizaţi pe parcursul cărţii: monomeri, polimeri, tehnologii, utilaje, abrevieri etc.

Monografia cuprinde 326 pagini cu diagrame, desene, formule chimice care întregesc textul scris. Fa este utilă specialiştilor din industria alimentară, de utilaje, de sinteză şi prelucrare a polimerilor.

D. Donescu

OANA IOACHIMESCU

Studiul posibilităţilor de utilizare a unor alchil-ester-fosfaţi ca inhibitori de coroziune

C.Z.: 547 : 26 – 118 : 620.193

The experiments were taken in order to establish the possibilities to use some new types of alkyl-ester-phosphates as inhibitors for the corrosion of carbon steel in industrial matters. The studies were done by gravimetric and potentiostatic procedures at 25 and 50°C, for 1 and 2 g/L alkyl-ester-phosphates additions.

Экспериментальные определения имели в виду оценивание перспектив использования новых видов алкил-эфир-фосфатов в качестве замедлителей коррозии углеродистой стали промышленных вод. Исследовали гравиметрическим и потенциостатическим способами при температуре 25 и 50С и концентрациях алкил-эфир-фосфатов 1 и 2 г/л.

Fosfaţii sînt, în general, inhibitori de coroziune de eficienţă medie, care acţionează prin formarea de filme de precipitat pe suprafaţa metalului expus mediului corosiv [1-3]. Ei sînt recomandaţi pentru ape industriale neutre, cu o concentraţie redusă de ioni Cl^- [4, 5]. Există date referitoare la utilizarea unor alchilfosfaţi ca inhibitori de coroziune pentru oţelul carbon în ape industriale, în concentraţii de 0,2-1,0 g/l [6].

Această lucrare are ca scop analizarea perspectivelor pe care le oferă folosirea unor noi tipuri de alchil-ester-fosfaţi ca inhibitori de coroziune. Au fost luaţi în studiu atît alchilfosfaţi anionici, mono şi diesteri cu structură clasică şi modificată, cît şi triesteri neionici.

S-a urmărit influenţa structurii lanţului alchilic ca şi a agentului cu care s-a făcut neutralizarea asupra acţiunii de inhibare a coroziunii de către alchil-ester-fosfaţii respectivi. De asemenea, s-a urmărit influenţa concentraţiei şi a temperaturii de lucru asupra eficienţei de inhibiţie a compuşilor testaţi.

Partea experimentală

Alchil-ester- fosfaţii luaţi în studiu pot fi grupaţi astfel:

Mono şi diesteri ai acidului fosforic cu diferiţi alcooli, etoxilaţi sau nu cu oxid de etilenă, agentul de neutralizare fiind hidroxidul de sodiu sau dietanolamina (DEA) şi anume:

1 şi 2 - alchilfosfat de alcool C_{13}, neetoxilat, sare de sodiu, respectiv sare de DEA;

3 şi 4 - alchilfosfat de alcool C_{17}, neetoxilat, sare de sodiu, respectiv sare de DEA;

5 şi 6 - alchilfosfat de alcool C_{17} etoxilat cu 6 moli de oxid de etilenă, sare de sodiu, respectiv sare de DEA;

7 şi 8 - alchilfosfat de alcool C_{12}-C_{14} neetoxilat şi *i*-octanol, sare de sodiu, respectiv sare de DEA;

9 şi 10 - alchilfosfat de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol, sare de sodiu şi sare de DEA.

Triesteri neionici etoxilaţi cu 5 moli oxid de etilenă:

11 - cu lanţ alchilic C_6 - C_9 simplu;

12 - cu lanţ alchilic etoxilat cu 8 moli oxid de etilenă.

Determinările au fost efectuate folosind apă industrială, a cărei compoziţie este prezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE APEI INDUSTRIALE UTILIZATE

Caracteristici	Valorile respective
Duritate temporară, °G	4,0
Conţinut în Cl^-, mg/l	69,7
Conţinut în SO_4^{2-}, mg/l	77,5
Conţinut în Ca^{2+}, mg/l	45,7
Conţinut în Mg^{2+}, mg/l	16,7
*p*H	7,0

Chim. OANA IOACHIMESCU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică-Bucureşti.

Pentru evaluarea capacităţii de inhibare a coroziunii alchil-ester-fosfaţilor menţionaţi au fost utilizate metoda gravimetrică şi metoda potenţiostatică cvasistaţionară.

Determinările gravimetrice au vizat cele 12 tipuri de alchilfosfaţi în soluţii apoase de concentraţii 1g/1 şi 2g/1, la temperaturile de 25° C şi 50° C. Au fost utilizate eşantioane din oţel carbon OL 37 care au fost expuse timp de 672 h în soluţii de alchilfosfaţi precum şi în apa industrială neaditivată (martor).

În completarea datelor gravimetrice şi pentru a obţine informaţii asupra mecanismului de acţiune a inhibitorilor, au fost utilizate metode electrochimice. Curbele de polarizare au fost trasate cu ajutorul unui montaj potenţiostatic obişnuit (electrodul de referinţă calomel saturat, electrodul de lucru din oţel carbon OL 37 şi un contraelectrod de platină).

Rezultatele obţinute.

Rezultatele determinărilor gravimetrice, exprimate prin viteze de coroziune în mm/an, precum şi eficienţele de inhibiţie, exprimate procentual, sînt prezentate în tabelul 2, pentru cele două concentraţii diferite de alchil-ester-fosfaţi, în condiţiile unei temperaturi de lucru de 25° C.

O analiză a datelor cuprinse în tabelul 2 relevă o comportare foarte diferită a formelor de alchil-ester-fosfaţi luate în studiu. Se poate vorbi de o acţiune clară de inhibare a coroziunii oţelului carbon în apă industrială (eficienţe de inhibiţie de peste 70 %) doar pentru următorii compuşi:

- 2- alchilfosfat de alcool C_{13}, neetoxilat, sare de DEA;
- 4 - alchilfosfat de alcool C_{17} neetoxilat, sare de DEA;
- 6 - alchilfosfat de alcool C_{17} etoxilat cu 6 moli oxid de etilenă, sare de DEA;
- 7 şi 8 - alchilfosfaţi de alcool C_{12}-C_{14} neetoxilat şi *i*-octanol sare de sodiu şi sare de DEA;
- 9 şi 10 - alchilfosfaţi de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol, sare de sodiu şi sare de DEA;
- 11 - triesterul neionic cu lanţ alchilic neetoxilat.

Cele mai mari reduceri ale vitezei de coroziune (eficienţă de inhibiţie de peste 90%) se observă la soluţiile cu concentraţie 2 g/l de alchil-ester-fosfaţi anionici cu strcutură modificată (esterul de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol, sare de sodiu şi sare de DEA), precum şi la soluţiile triesterului neionic cu lanţ alchilic simplu (neetoxilat).

Totuşi se remarcă o influenţă deosebit de marcată a concentraţiei alchil-ester-fosfaţilor utilizaţi.

Tabelul 2

VITEZELE DE COROZIUNE (mm/an) PENTRU OŢELUL CARBON ÎN APĂ INDUSTRIALĂ TRATATĂ CU ALCHIL-ESTER-FOSFAŢI, ÎN CONCENTRAŢII DE 1g/l ŞI 2g/l, la 25° C, PRECUM ŞI EFICIENŢELE DE INHIBIŢIE OBŢINUTE (%)

Nr. crt.	Tip de alchilfosfat	1 g/l		2 g/l	
		p, mm/an	E, %	p, mm/an	E, %
1.	Alchilfosfat de alcool C_{13}, neetoxilat, sare de sodiu	0,0251	58,16	0,0232	61,33
2.	Alchilfosfat de alcool C_{13}, neetoxilat, sare de DEA	0,0093	84,50	0,0045	92,50
3.	Alchilfosfat de alcool C_{17}, neetoxilat, sare de sodiu	0,0248	58,66	0,0307	48,83
4.	Alchilfosfat de alcool C_{17}, neetoxilat, sare de DEA	0,0163	72,83	0,0060	90,00
5.	Alchilfosfat de alcool C_{17}, etoxilat cu oxid de etilenă, sare de sodiu	0,0344	44,33	0,0131	78,16
6.	Alchilfosfat de alcool C_{17}, etoxilat cu oxid de etilenă, sare de DEA	0,0120	80,00	0,0114	81,00
7.	Alchilfosfat de alcool C_{12} - C_{14}, neetoxilat şi *i*-octanol, sare de sodiu	0,0094	84,33	0,0100	83,33
8.	Alchilfosfat de alcool C_{12} - C_{14}, neetoxilat şi *i*-octanol, sare de DEA	0,0161	73,16	0,0065	89,16
9.	Alchilfosfat de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol, sare de sodiu	0,0028	95,33	0,0015	97,50
10.	Alchilfosfat de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol, sare de DEA	0,0052	91,33	0,0035	94,16
11.	Triester neionic etoxilat cu lanţ alchilic simplu	0,0082	86,33	0,0002	98,00
12.	Triester neionic etoxilat cu lanţ alchilic etoxilat	0,0455	23,66	0,0495	17,50

Tabelul 3

VITEZELE DE COROZIUNE (mm/an) PENTRU OŢELUL CARBON ÎN APĂ INDUSTRIALĂ TRATATĂ CU ALCHIL-ESTER-FOSFAŢI ÎN CONCENTRAŢIE DE 1 g/l, LA TEMPERATURILE DE 25° C ŞI 50° C, PRECUM ŞI EFICIENŢELE DE INHIBIŢIE OBŢINUTE (%)

Nr. crt.	Tip de alchilfosfat	25°C		50°C	
		p, mm/an	E, %	p, mm/an	E, %
1.	Alchilfosfat de alcool C_{13}, neetoxilat, sare de sodiu	0,0251	58,16	0,0546	30,79
2.	Alchilfosfat de alcool C_{13}, neetoxilat, sare de DEA	0,0093	84,50	0,0744	5,70
3.	Alchilfosfat de alcool C_{17}, neetoxilat, sare de sodiu	0,0248	58,66	0,0717	9,12
4.	Alchilfosfat de alcool C_{17}, neetoxilat, sare de DEA	0,0163	72,83	0,0848	accelerator
5.	Alchilfosfat de alcool C_{17}, etoxilat cu oxid de etilenă, sare de sodiu	0,0344	44,33	0,0385	51,20
6.	Alchilfosfat de alcool C_{17}, etoxilat cu oxid de etilenă, sare de DEA	0,0120	80,00	0,0568	28,01
7.	Alchilfosfat de alcool C_{12} - C_{14}, neetoxilat şi *i*-octanol, sare de sodiu	0,0094	84,33	0,0055	93,02
8.	Alchilfosfat de alcool C_{12} - C_{14}, neetoxilat şi *i*-octanol, sare de DEA	0,0161	73,16	0,0292	62,99
9.	Alchilfosfat de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol, sare de sodiu	0,0028	95,33	0,0020	97,46
10.	Alchilfosfat de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol, sare de DEA	0,0052	91,33	0,0029	96,32
11.	Triester neionic etoxilat cu lanţ alchilic simplu	0,0082	86,33	0,0060	92,39
12.	Triester neionic etoxilat cu lanţ alchilic etoxilat	0,0455	23,66	0,0849	accelerator

În continuare, determinările gravimetrice au urmărit, pentru aceeaşi serie de alchil-ester-fosfaţi, influenţa factorului temeperatură. În tabelul 3 se prezintă vitezele de coroziune, în mm/an, precum şi eficienţele de inhibiţie, în procente, pentru alchil-ester-fosfaţii testaţi, la temperaturile de 25 şi 50° C, concentraţia de lucru fiind 1g/l.

Datele prezentate în tabelul 3 relevă o reducere substanţială a acţiunii inhibitoare a alchil-ester-fosfaţilor odată cu creşterea temperaturii, mai ales la formele care conţin lanţuri alchilice cu structură nemodificată (formele 1-4) şi la triesterul neionic cu lanţ alchilic etoxilat (forma 12). Apar astfel situaţii în care compusul testat acţionează chiar ca accelerator al coroziunii. Se remarcă o bună comportare de inhibare a coroziunii la temperatura de 50° C doar pentru formele de alchil-ester-fosfaţi cu structură modificată şi anume:

- sarea de sodiu a alchilfosfatului de alcool C_{12} - C_{14} neetoxilat şi *i*-octanol (forma 7);
- sarea de sodiu şi sarea de dietanolamină a alchilfosfatului de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol (formele 9 şi 10);
- triesterul neionic cu lanţ alchilic neetoxilat (forma 11).

Figurile 1 - 6 prezintă curbele de polarizare obţinute potenţiostatic pentru oţelul carbon în apa industrială, aditivată cu cele 12 tipuri de alchil-ester-fosfaţi luate în studiu. Figurile grupează, alături de curbele martor trasate, cîte două serii de curbe trasate pentru cîte două tipuri de alchilfosfaţi testaţi. Temperatura de lucru a fost de 25° C, iar concentraţia în alchil-ester-fosfaţi 1g/l .

Aşa după cum este cunoscut, procesul de coroziune a oţelului carbon în ape neutre este controlat de reacţia catodică de reducere a oxigenului dizolvat în mediu. Pentru toate tipurile de alchil-ester-fosfaţi testaţi se remarcă faptul că ionul fosfat adăugat în apa de răcire are o influenţă mixtă asupra procesului de coroziune (apar modificări atît pe curbele catodice cît şi pe cele anodice).

În cazul alchilfosfatului de alcool C_{13} neetoxilat, sarea de sodiu şi sarea DEA (formele 1 şi 2), prezentate în figura 1, se observă o acţiune de inhibare a coroziunii foarte modestă pentru sarea de sodiu; apare însă o acţiune clară de inhibare a coroziunii pentru cazul sării de DEA, lucru perfect explicabil prin aceea că dietanolamina este ea însăşi un inhibator de coroziune pentru ape industriale.

Din examinarea curbelor conţinute în figurile 2 şi 3 decurg concluzii absolut asemănătoare cu cele de mai sus, pentru alchil-ester-fosfaţii de alcool C_{17} etoxilat şi neetoxilat, sare de sodiu şi sare de DEA. Toţi aceşti compuşi sînt monoesteri cu lanţ alchilic cu structură clasică.

Figura 4 prezintă situaţia unui diester (alchilfosfat de alcool C_{12} - C_{14} neetoxilat şi *i*-octanol) , pentru care reducerea vitezelor de coroziune este vizibilă cu claritate atît în cazul sării de sodiu cît şi al sării de DEA. Pentru diesteri formele 9 şi 10 (alchilfosfat de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol), la care apare în plus modificarea lanţului alchilic prin introducerea unei grupări funcţionale cu azot, figura 5 relevă, de asemenea, o bună acţiune de inhibare a coroziunii, atît pentru sarea de sodiu cît şi pentru sarea de dietanolamină.

În sfîrşit, figura 6 prezintă curbele potenţiostatice obţinute pentru cei doi triesteri neionici testaţi. Se observă că, pentru forma 12 cu lanţ alchilic etoxilat, acţiunea de reducere a vitezei de coroziune este mult mai slabă.

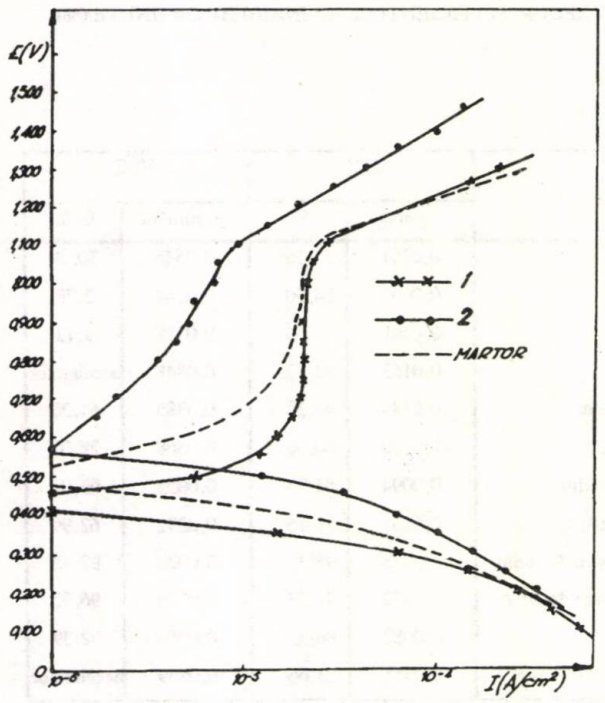


Fig. 1. Curbele de polarizare potenţiostatică pentru oţelul carbon în apă industrială tratată cu alchilfosfat de alcool C_{13} neetoxilat, sare de sodiu şi sare de DEA (formele 1 şi 2)

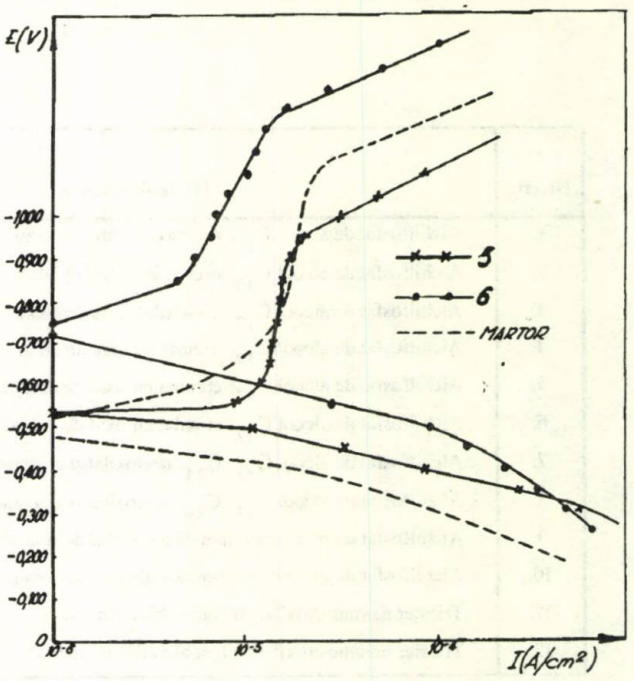


Fig. 3. Curbele de polarizare potenţiostatică pentru oţelul carbon în apă industrială tratată cu alchilfosfat de alcool C_{17}, etoxilat cu 6 moli de oxidetilenă, sare de sodiu şi sare de DEA (formele 5 şi 6)

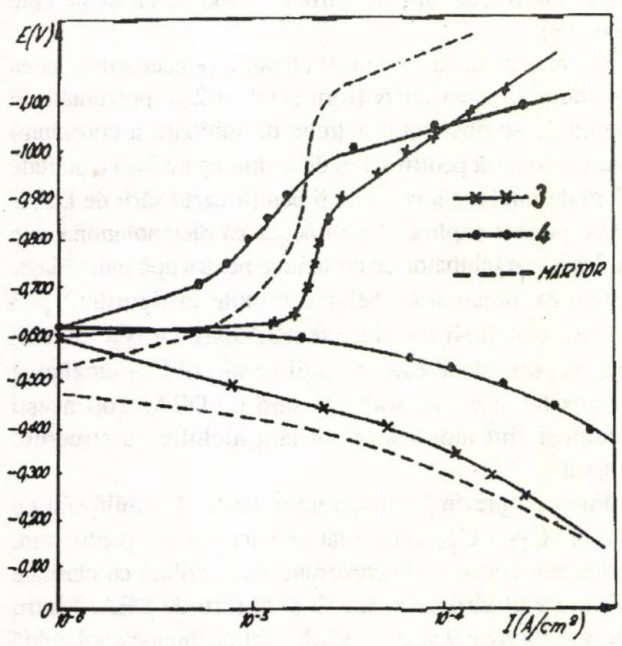


Fig. 2. Curbele de polarizare potenţiostatică pentru oţelul carbon în apă industrială tratată cu alchilfosfat de alcool C_{17}, neetoxilat, sare de sodiu şi sare de DEA (formele 3 şi 4)

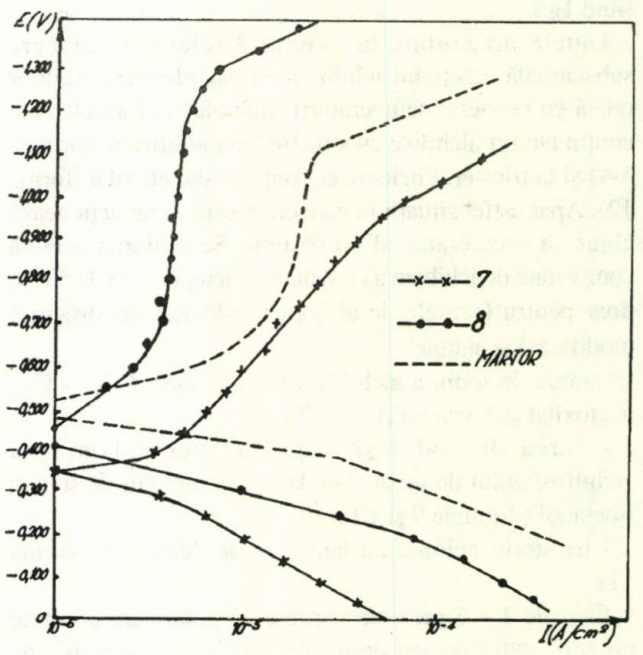


Fig. 4. Curbele de polarizare potenţiostatică pentru oţelul carbon în apă industrială tratată cu alchilfosfat de alcool C_{12} - C_{14} neetoxilat şi *i*-octanol, sare de sodiu şi sare de DEA (formele 7 şi 8)

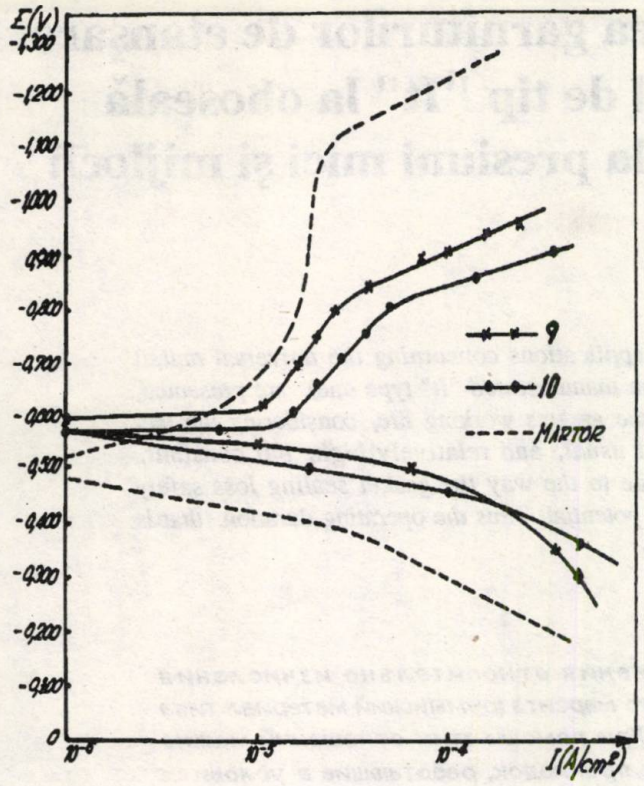


Fig. 5. Curbele de polarizare potenţiostatică pentru oţelul carbon în apă industrială tratată cu alchilfosfat de monoetanolamidă a uleiului de soia şi *i*-octanol, sare de sodiu şi sare de DEA (formele 9 şi 10)

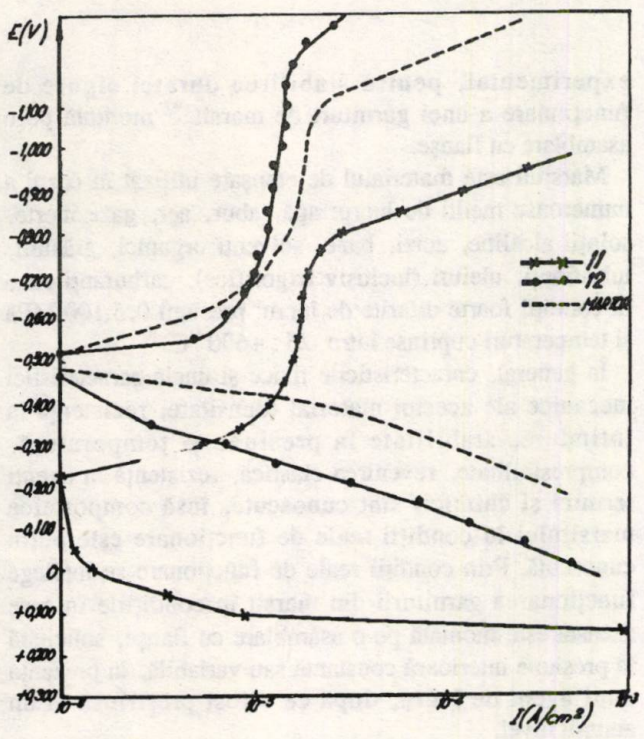


Fig. 6. Curbele de polarizare potenţiostatică pentru oţelul carbon în apă industrială tratată cu triesteri neionici cu lanţ alchilic simplu (forma 11) şi cu lanţ alchilic etoxilat (forma 12)

Din analiza rezultatelor obţinute, se remarcă o bună concordanţă în ceea ce priveşte comportarea ca inhibitori de coroziune a alchil-ester-fosfaţilor studiaţi, între datele obţinute gravimetric şi cele obţinute electrochimic.

Concluzii

Rezultatele obţinute prin metodele de laborator utilizate arată că efectul de inhibarea a coroziunii apare atît la alchil-ester-fosfaţii anionici cît şi la cei neionici, eficienţa de inhibiţie fiind mai puţin influenţată de lungimea lanţului alchilic. Se constată, însă, o creştere a eficienţei de inhibiţie în momentul modificării lanţului alchilic prin introducerea unei grupări funcţionale cu azot (cazul alchilfosfaţilor de monoetanolamidă a uleiului de soia).

De asemenea, este foarte clară influenţa agentului de neutralizare, eficienţa de inhibiţie fiind net superioară în cazul neutralizării cu dietanolamină. Faptul este, de altfel, în perfectă concordanţă cu calităţile inhibitoare ale dietanolaminei, foarte cunoscută ca atare.

În cazul celor doi triesteri neionici testaţi, se constată că lanţul alchilic etoxilat duce la scăderea eficienţei de inhibiţie.

În ceea ce priveşte concentraţiile de lucru utilizate, cele mai bune rezultate s-au obţinut pentru concentraţia de 2g/l, la temperatura de 25° C.

Deci, rezultatele obţinute confirmă posibilitatea utilizării unor alchil-ester-fosfaţi ca inhibitori ai coroziunii oţelului carbon în ape industriale.

Bibliografie

1. PUTILOVA, I.N., BALEZIN, S.A. şi BARANNIK, V.P. "Metallic Corosion Inhibitors", Pergamon Press, New York, 1960.

2. x x x The NALCO Water Handbook, Nalco Chemical Company, New York, 1979.

3. BRYOR, M.Y. şi COHEN M.'., J.Electrochem.Soc. 100., 1953, p. 204.

4. CARTER, B.A. şi NATHAN, C.C., Mat. Protection, 8, nr.9, 1969, p. 61.

5. BERGMAN, J.J. şi NEWMAN, T.R. Corrosion, 15, 1959, p. 61.

6. PETREY, E.Q., TOWNSHIP, J.R. şi WERNER, R.M., Brevet S.U.A. nr. 3699052, 1972.

Intrat în redacţie: 17.IX.1990

MIHAELA PĂUNESCU
MIHAIL RENERT

Comportarea garniturilor de etanşare din material de tip "It" la oboseală oligociclică la presiuni mici şi mijlocii

C.Z.: 620.179 : 66.026

The experimentally determined relations and applications concerning the universal marsit gaskets working life (the material is a Romanian manufactured "It" type one), are presented. These relations help to establish, in advance, the gaskets working life, considering the fact that they operate under pulsating pressure at usual, and relatively high, but constant, temperature conditions. Reference is also made to the way the gasket sealing loss safety coefficient is calculated, function of the failure potential. Thus the operating duration, that is gasket replacement intervals, can be estal:ished.

Предствляются отношения и приложения относителъно изчисления долговечности прокладок универсалъного марсита (румынский материал типа "it") экспериментaлъно определённые. При помощи этих отношений можно заранее установитъ долговечностъ этих прокладок, работающие в условиях пулсированного давления на обычных и относителъно повышенных постоянных температур. Также ссылаются на образ установления козффициента безопасности потери герметичности прокладок в зависимости от их вероятной аварии. Таким образом можно установитъ длителъностъ работы, а также даты заменения прокладок.

1.Problema etanşeităţii

Etanşeitatea în tehnică, fenomen complex, influenţat de numeroşi factori constructivi şi funcţionali, este şi astăzi frecvent cercetată şi studiată. Ea prezintă importanţă nu numai pentru instalaţiile mecanice sub presiune din industriile de proces, dar şi pentru instalaţiile din industria energetică, metalurgică etc.

Elementul constructiv cel mai sensibil la pierderea etanşeităţii rămîne garnitura de etanşare a asamblărilor cu flanşe, utilizate în construcţia recipientelor sub presiune şi în general a conductelor [1] .

Instalaţiile mecanice sub presiune sînt supuse, de regulă, unor verificări de etanşeitate cerute de normative, după ce ele au fost realizate şi după fiecare intervenţie sau reparaţie. Cu toate acestea, ar fi mai util şi economic, să se facă aceste verificări preventiv-planificat, ele fiind stabilite încă din faza de proiectare. Lipsa datelor sau a unor metode de calcul împiedică, în cele mai multe cazuri pe proiectant să efectueze calculele necesare.

În această lucrare se prezintă relaţii de calcul, deduse experimental, pentru stabilirea duratei sigure de funcţionare a unei garnituri de marsit */ montată pe o asamblare cu flanşe.

Marsitul este materialul de etanşare utilizat în cazul a numeroase medii de lucru: apă, abur, aer, gaze inerte, soluţii alcaline, acizi, baze, solvenţi organici, grăsimi, lubrifianţi, uleiuri (inclusiv frigorifice), carburanţi etc., în condiţii foarte diferite de lucru: presiuni 0,5:100 MPa şi temperaturi cuprinse între -25 : +600 °C.

În general, caracteristicile fizice şi unele caracteristici mecanice ale acestui material (densitate, rezistenţă la întindere, stabilitate la presiune şi temperatură, compresibilitate, revenirea elastică, rezistenţă la agenţi termici şi chimici) sînt cunoscute, însă comportarea marsitului în condiţii reale de funcţionare este puţin cunoscută. Prin condiţii reale de funcţionare se înţelege funcţionarea garniturii din marsit în condiţiile în care aceasta este montată pe o asamblare cu flanşe, solicitată la presiune interioară constantă sau variabilă, în prezenţa unui agent de lucru, după ce a fost prestrînsă la un anumit nivel.

Dr. ing. MIHAELA PĂUNESCU şi prof. ing. MIHAIL RENERT, Institutul Politehnic - Bucureşti, Facultatea de Mecanică

*/ Material de tip "It" de fabricaţie românească (azbest crisotilic cu polimeri de tip cauciuc)

2.Relaţii de calcul propuse

Din studiul experimental efectuat pe marsit (MU 275-500, STAS 3498-81) şi prin prelucrarea statistică a datelor experimentale [2] , s-a obţinut o relaţie de calcul, propusă a fi utilizată în evaluarea durabilităţii acestui tip de garnitură solicitată la presiune pulsatoare. Relaţia are forma:

$$\Delta p = 4{,}92 \cdot \frac{A_e}{A_i} \cdot N^{-0{,}443} \qquad (1)$$

în care:

Δp este intervalul de variaţie a presiunii;

N - numărul de cicluri ale presiunii pînă la pierderea etanşeităţii îmbinării (apariţia primelor scăpări);

A_e - aria exterioară a garniturii, $A_e = 0{,}25 \cdot \pi \cdot (D_{eg}^2 - D_{ig}^2)$;

A_i - aria interioară a garniturii, $A_i = \pi \cdot D_{ig} \cdot h_g$ (cu D_{ig} , D_{eg} , h_g - diametrul interior, exterior şi grosimea garniturii).

În cazul aplicării practice, relaţia (1) se poate scrie sub forma:

$$N = \left(4.92 \cdot \frac{A_e}{A_i} \cdot \frac{1}{\Delta p} \right)^{1 / 0.443} \qquad (2)$$

Relaţia a fost dedusă în urma încercărilor la oboseală efectuate pe o instalaţie pentru care s-a obţinut un brevet de invenţie [3] , utilizînd ca mediu de lucru apa, la temperatura obişnuită.

În cazul funcţionării garniturilor din marsit în regim de presiune şi la temperatură mai ridicată decît cea obişnuită, se observă că durabilitatea garniturii scade. Efectuînd încercări experimentale pe acelaşi tip de garnituri la temperaturi de 100, 150 şi 200 OC, păstrate de fiecare dată constante, s-a stabilit factorul de micşorare a durabilităţii, (fig. 1), pentru care s-a propus o relaţie analitică de forma [2] :

$$f_{Tg} = a + b \cdot T + c \cdot T^2$$

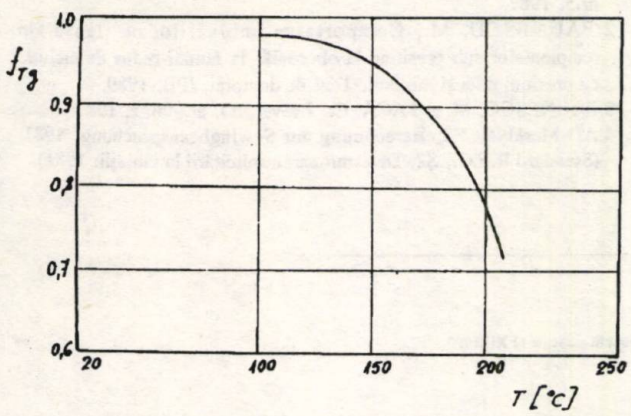


Fig. 1. Variaţia factorului de micşorare a durabilităţii cu temperatura

în care T este temperatura de lucru [^oC] , a, b, c coeficienţi care se determină utilizînd rezultatele experimentale. Rezultă pentru marsit, următoarea relaţie care poate fi utilizată în calcul:

$$f_{Tg} = 1{,}169 - 8{,}25 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3{,}14 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \qquad (4)$$

Relaţiile (2) şi (4) prezentate , se aplică garniturilor din marsit, cu grosimi cuprinse între 1,5÷4mm şi lăţimi 5÷20mm, care lucrează la temperaturi obişnuite sau de pînă la 200^oC.

3.Utilizarea relaţiilor deduse experimental

Ţinînd seama de condiţiile în care a fost stabilită relaţia (2), necesară determinării numărului de cicluri de presiune pînă la pierderea etanşeităţii, se recomandă utilizarea unui coeficient de siguranţă faţă de pierderea etanşeităţii, c_{NE}, stabilit după modelul celui utilizat pentru materiale metalice [4] :

$$c_{NE} = 10^{z \cdot \frac{\lg(1 / T_N)}{2.564}} \qquad (5)$$

unde: $z = f(P_A)$,

P_A este probabilitatea de avarie (în acest caz posibilitatea de pierdere a etanţeităţii), admisă anticipat (tabelul 1 [4]);

T_N - dispersia rezultatelor experimentale [2] .

Pentru dispersia rezultatelor experimentale obţinute, $T_N = 1/3$ şi o probabilitate de avarie admisă $P_A = 0{,}01\%$ rezultă un coeficient de siguranţă la pierderea etanşeităţii $c_{NE} = 5$. În cazul unei probabilităţi de avarie admise $P_A = 0{,}1\%$, $c_{NE} = 3{,}75$, iar în cazul $P_A = 1\%$, rezultă $c_{NE} = 2{,}71$.

În concluzie, coeficientul de siguranţă faţă de numărul de cicluri pînă la pierderea etanşeităţii, calculat în condiţiile prezentate, poate varia practic, între 3 şi 5, în funcţie de mediul etanşat.

Alături de coeficientul de siguranţă prezentat, se utilizează şi un coeficient de risc, în cazul în care a fost încercat la oboseală un număr mic de garnituri, cînd pe baza unor rezultate experimentale foarte bune, s-ar putea supraestima siguranţa în funcţionare a garniturii.

Tabelul 1

P_A	z
50%	0
10%	1,28
1%	2,33
0,1%	3,09
0,01%	3,72

În ipoteza distribuţiei normale pentru împrăştierea rezultatelor obţinute pentru numerele de cicluri pînă la pierderea etanşeităţii, la diferite trepte ale amplitudinii presiunii Δ_I şi pe baza unui grad de încredere de 95%, coeficientul de risc se determină cu relaţia:

$$c_R = \left(\frac{1}{T_N}\right)^{\frac{1}{1.56\sqrt{n}}} \quad (6)$$

cu n - numărul de garnituri încercate în acelaşi condiţii. În cazul de faţă, dacă $T_N = 1/3$ şi $n = 5$, rezultă $c_R = 1,371$.

În aceste condiţii, numărul de cicluri admisibil pînă la pierderea etanşeităţii va fi:

$$N_{admis} = \frac{N}{C_{NE} \cdot c_R} \quad (7)$$

Dacă garnitura funcţionează la temperaturi ridicate, durabilitatea se poate determina însă utilizînd factorul de micşorare a durabilităţii f_{Tg}, relaţia (4) :

$$N_T = f_{Tg} \cdot N \quad (8)$$

iar numărul de cicluri admisibil:

$$N^T_{admis} = \frac{f_{Tg} \cdot N}{c_{NE} \cdot c_R} \quad (9)$$

Dacă se ia ca exemplu garnitura din marsit a flanşei plate sudate D_n = 2000 mm, STAS 9801/4-79, care funcţionează la un ciclu cu Δp =1 MPa şi durata de 12 h la temperatura obişnuită şi la 200°C, se constată că durata de viaţă (D.V.) a acestei garnituri va fi:

$$D \cdot V^{20} = N_a^{20} \cdot \frac{12}{8760} \text{ ani}$$

unde:

$$N_a^{20} = \frac{N}{c_{NE} \cdot c_R}$$

Cu N dat de relaţia (2), se obţine N^{20} = 952 cicluri, iar $D.V.^{20}$ = 1,27 ani. La temperatura T = 200°C, N_a^T = =725 cicluri, iar $D.V.^{200}$ = 0,993 ani. La sfîrşitul acestei perioade antecalculate, garnitura din marsit trebuie înlocuită cu una nouă, cea veche fiind degradată prin oboseală.

Concluzii

Relaţiile prezentate au fost verificate pe modele de asamblări cu flanşe cu garnituri din marsit, de dimensiuni mici, D_n 150 mm şi D_n 200 mm. În toate cazurile, relaţiile de calcul dau valori acoperitoare. Cu toate acestea, se impun încă o serie de cercetări experimentale pe recipiente cu flanşe şi garnituri de mărimi apropiate de cele industriale, în vederea stabilirii efectului dimensional asupra fenomenului de oboseală. De asemenea, studiul comportării garniturii la oboseală, în condiţiile unor temperaturi ridicate, trebuie extins la temperaturi de pînă la aproximativ 600°C, la care STAS 3498-81, mai recomandă astfel de garnituri.

Studiile ar trebui să fie extinse şi la alte tipuri de garnituri, utilizate în diferite industrii, ştiind că de etanşeitatea asigurată de acestea depinde siguranţa în funcţionare a echipamentelor, precum şi protecţia mediului înconjurător.

Notaţii

c_{NE} - coeficient de siguranţă la pierderea etanşeităţii;

c_R - coeficient de risc;

f_{Tg} - coeficient de micşorare a durabilităţii garniturii la temperatura T;

h_g - grosimea garniturii, mm;

n - numărul de garnituri încercate;

Δp -oscilaţia presiunii, MPa;

A_e - aria exterioară a garniturii, mm^2;

A_i - aria interioară a garniturii, mm^2;

D_{eg} - diametrul exterior al garniturii, mm;

D_{ig} - diametrul interior al garniturii, mm;

$D.V.$ - durata de viaţă, ani (1 an = 8760 ore);

N - numărul de cicluri pînă la pierderea etanşeităţii, cicluri;

N^{20} - numărul de cicluri pînă la pierderea etanşeităţii la 20°C;

N^T - numărul de cicluri pînă la pierderea etanşeităţii la temperatura T;

T - temperatura de calcul, °C;

T_N - dispersia rezultatelor experimentale.

Bibliografie

1. FRANZ, G. şi WILKE, S., Maschinenbautechnik, Berlin, 26, nr.3, 1987.
2. PĂUNESCU, M., Comportarea îmbinărilor cu flanşe ale recipientelor sub presiune la oboseală, la număr redus de cicluri, cu presiuni mici şi mijlocii, Teză de doctorat, IPB, 1989.
3. PĂUNESCU, M. şi TACĂ, C., Brevet RO, nr.99627, 1987.
4. AD-Merkblatt S2, Berechnung auf Scwingbeanspruchung, 1981. (Standard R.F.G., S2, Determionarea solicitării la vibraţii, 1981).

Intrat în redacţie: 11.XII.1990

BIOTEHNOLOGIE

Cicluri biologice III

Existenţa unui mare număr de structuri materiale ciclice rezultate din activitatea dirijată (de fapt autodirijată) a biosistemelor, coroborată cu existenţa lor obligatorie în structura (şi structurarea) acestor biosisteme, sugerează existenţa posibilităţii biosistemelor de a interpreta aceste structuri. Indiferent dacă se admite sau nu o asemenea posibilitate, din punct de vedere metodologic, este foarte util să se compare punctele de vedere asupra desfăşurării sintezei acestor compuşi ciclici, cu mersul real al biosintezelor. Rămîn cîteva categorii de ciclizări de mare interes, dintre care cea peptidică a fost deja prezentată în parte. Un caz deosebit de interesant este cel al antibioticului, ciclopenină, compus cu structură spiranică, produs de Penicillium cyclopium (i). Compusul este dicetopiperazinic (în treacăt fie spus nu este prima oară cînd structura unui antibiotic apelează la un aranjament spiranic). Cel mai simplu exemplu de acest fel este grizeofulvina. El prezintă o metilare la unul din atomii de N ai Lp. un fapt relativ frecvent în structura antibioticelor şi oricum derivat dintr-un procedeu cu o notabilă greutate metabolică (derivată din protecţia structurilor informaţionale din biosisteme). Interesanţi în mod special sînt în această situaţie cei doi aminoacizi care formează ciclul peptidic. primul este acidul antranilic, niciodată participant la realizarea vreunei structuri proteice. Nu mai puţin interesant este şi cel de al doilea partener Acesta este acidul hidroxifenil piruvic, la a cărui grupare carbonil este adiţionată metilamina (pe care de altfel o şi pierde cu multă uşurinţă, fenomenul adiţiei fiind reversibil). În categoria antibioticelor însă ciclizarea prin formarea Lp. este deosebit de frecventă, fiind uneori amestecată cu esterificarea (ceea ce şi face ca şi specificitatea de substrat a respectivelor enzime să fie adesea mixtă).

În orice caz formarea ciclului dicetopiperazinic este de multe ori punctul de plecare al formării unor structuri poliheterociclice cu mult mai complexe. Este cazul sporidesminelor [1] care încep, ca şi în situaţia echinulinei, cu formarea ciclului diceto-piperazinic şi sfîrşeşte cu edificarea unor complicate sisteme pentaciclice posedînd pînă la 6 heteroatomi. Ca şi în cazul echinulinei se porneşte tot de la un fel de triptofan. Urmărind procesul degradării sporidesminei B se poate reconstitui, ca într-o oglindă retrovizoare, calea sintezei antibioticului.

În figura 1 se redau principalele etape ale degradării sporidesminei B. Procedînd la o reprezentare a transformărilor cu folosirea săgeţilor amficefale, este posibilă citirea procesului degradării (prin inversare) şi ca proces de sinteză.

Asupra structurii triptofanului, pentru moment este de reţinut faptul că este un 5-Cl-triptofan, adică un derivat halogenat, ceea ce pune problema existenţei într-o anumită etapă de sinteză, a unei halogenaze. O astfel de problemă apare de asemenea şi în cazul grizeofulvinei (2). În general, însă, formarea sporidesminelor, deşi mai complicată, decurge după acelaşi model cu formarea gliotoxinei (II) (care în loc să pornească de la un triptofan porneşte de la *m*-tirozină şi în loc de alanină reacţionează cu treonina). Din punct de vedere al serviciului fiziologic (sau în egală măsură al deserviciului, depinde care aspect al relaţiei antibiotice se va considera), sporidesminele, produse ale metabolismului unui fung (Pithomyces chartarum) sînt inhibitori drastici ai enzimelor mitocondriale, fiind pentru acest motiv totodată şi încetinitori (pînă la anulare) ai respiraţiei celulare. Au putut fi selecţionate desigur şi alte exemple de structuri ciclice, relativ complexe, care îşi au originea în structurarea ciclodipeptidică. Ceea ce însă a făcut din sporidesmine un caz atractiv este faptul că ele constituie o interesantă ilustrare a noţiunii de serie omoloagă, prezentată în figura 2 în care se prezintă sporidesmina (III), sporidesmina E (IV) şi sporidesmina G (V).

Examinarea comparativă a structurii celor 3 sporidesmine prezentate conduce la un anumit set de observaţie dintre care pentru început se vor reţine cele referitoare la statutul grupelor -CH_3, deosebit de numeroase (5/mol). În această privinţă se pot recunoaşte următoarele categorii de grupări -CH_3:

a) CH_3 antichinonic (mai exact anti-o-chinonic, plasat la cei doi

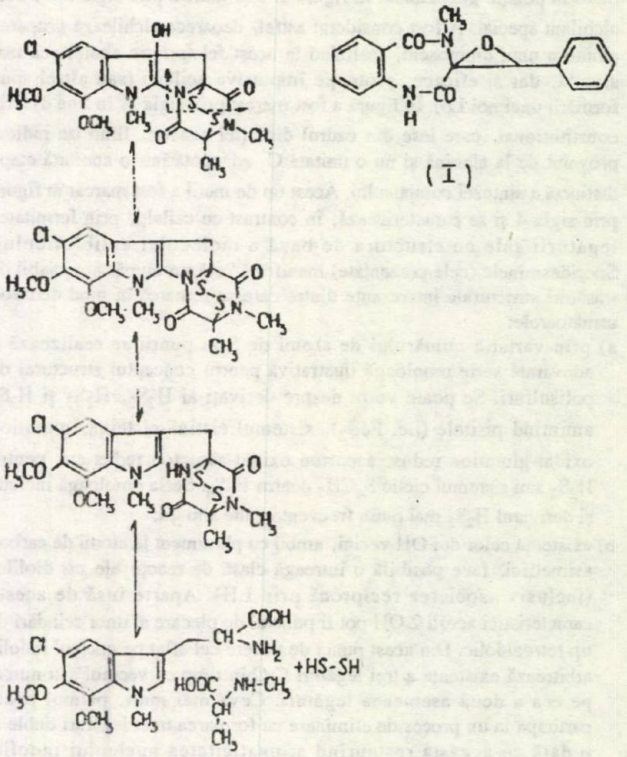


Fig. 1

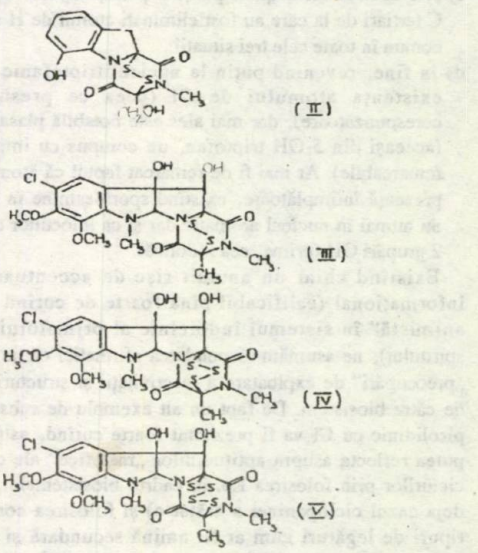


Fig. 2

atomi de O aflaţi pe nucleul benzenic în poziţia o. Este destul de greu de presupus că cele două grupe OH vecine, dacă ar fi nealchilate (respectiv nemetilate) ar putea ajunge într-un mediu oxidant altceva decît o structură o chinonică aşa cum se obţine din dioxifenil-alanină (proces care stă la baza formării melaninei) [3], şi de asemeni este bine cunoscută degradarea oxidativă a structurilor o chinonice în mediile oxidante (cu formarea a două grupe COOH pe seama celor 2 grupe CO). În figura 1 ei sînt marcaţi prin sigla 1. b) CH_3 „glicozidici", în fapt există unul singur de acest tip. Este vorba de gruparea CH_3 care

alchilează atomul de N al nucleului indolic din molecula compusului triptofanic. Glicozilarea atomului de N al nucleului indolic din triptofan este un proces bine cunoscut. Cum această alchilare survine într-o poziţie glicozilantă, pentru a sublinia carcaterul special al acesteia am numit-o metilare glicozilantă iar metilul l-am numit „glicozidic" adică metil în poziţie glicozidică. În figură el este marcat prin sigla 2. c) CH_3 alchilant special. A fost considerat astfel, deoarece alchilează gruparea amino a unui aminoacid, realizînd în acest fel (printre altele) cea mai simplă, dar şi eficace, protecţie împotriva acilării (sau altfel spus formării unei noi Lp). În figură a fost marcat prin sigla 3, în fine d) CH_3 constituţional, care iese din cadrul discuţiei noastre, fiind un radical provenit de la alanină şi nu o unitate C_1 adăugată într-o anumită etapă distinctă a sintezei compusului. Acest tip de metil a fost marcat în figură prin sigla 4 şi se caracterizează, în contrast cu ceilalţi, prin fermitatea legăturii sale cu structura de bază a moleculei antibioticului. Sporidesminele (cele prezentate) manifestă încă un număr apreciabil de trăsături structurale interesante dintre care se remarcă în mod deosebit următoarele:

a) prin variaţia numărului de atomi de S ai punţii se realizează o adevărată serie omoloagă ilustrativă pentru conceptul structural de polisulfuri. Se poate vorbi despre derivaţi ai H_2S_2, H_2S_3 şi H_2S_4 amintind piritele (i.e. FeS_2), sistemul cistină-cisteină, glutation oxidat-glutation redus, asparton oxidat-asparton redus etc. pentru H_2S_2 sau sistemul ciclic S_4CH_2 pentru H_2S_4. Seria omoloagă include şi derivatul H_2S_3 mai puţin frecvent în alte situaţii;

b) existenţa celor doi OH vecini, ambii cu plasament la atomi de carbon asimetrici, face posibilă o întreagă clasă de reacţii ale *cis* diolilor (inclusiv asocierea reciprocă prin LH). Aparte însă de aceste caracteristici aceşti 2 OH pot fi punctul de plecare al unor scindări de tip retroaldolic. Din acest punct de vedere cel aflat pe nucleul indolic arbitrează existenţa a trei legături C-C în timp ce vecinul său nu-i are pe cea a două asemenea legături. Ceva mai mult, primul poate participa la un proces de eliminare cu formarea unei legături duble şi o dată cu aceasta restaurînd aromaticitatea nucleului indolic. Vecinului său această posibilitate îi este interzisă;

c) cele două extremităţi ale punţilor polisulfhidrice se leagă la atomii de C terţiari de la care au fost eliminaţi atomii de H după un mecanism comun în toate cele trei situaţii;

d) în fine, revenind puţin la nucleul triptofanic este remarcabilă existenţa atomului de Cl (ceea ce presupune o enzimă corespunzătoare), dar mai ales este notabilă plasarea Cl în poziţia 5 (aceeaşi din 5-OH triptofan, un compus cu implicaţii fisiologice remarcabile). Ar mai fi de remarcat faptul că atomul de Cl nu este o prezenţă întîmplătoare, existînd sporidesmine în care Cl se găseşte nu numai în nucleul aromatic dar şi ca înlocuitor al uneia dintre cele 2 grupări OH (prima, cea indolică).

Existînd chiar un anumit risc de accentuare a unui aspect informaţional (calificabil pînă foarte de curînd drept „concepţie animistă" în sistemul îndoielnic al primatului materiei asupra spiritului), ne asumăm răspunderea afirmaţiei că ne aflăm în faţa unei „preocupări" de exploatare a reactivităţii şi structurii halogenului (Cl) de către biosistem. De fapt un alt exemplu de substituţie al nucleului pirolidinic cu Cl va fi prezentat foarte curînd, astfel încît se va mai putea reflecta asupra aptitudinilor „malefice" ale clorului. Formarea ciclurilor prin folosirea Lp. în cadrul biosistemelor, admite (aşa cum deja cazul ciclopeninei a arătat-o) şi folosirea concomitentă a altor tipuri de legături cum ar fi: amină secundară şi terţiară, în cazul palustrinei (produsă de Equisetum palustre) (VI); (4) fenil-alchil-eterică şi amidică, în cazul pandaminei (produsă de Panda oleosa Pierre) (VII) etc.

În primul caz este de remarcat existenţa unei singure legături de tipul Lp., dar se observă în situaţia celui de al doilea atom de azot (numerotîndu-se de la grupa CO) că cel de al treilea substituent este gruparea CH_3. Dacă aceste fapte vor fi coroborate ca poziţie taxonomică a biosistemelor producător, se vor putea desluşi unele direcţii ale concepţiei generale, care stă la baza acestor metabolisme. Însăşi această metilare ar putea fi interpretată ca un element comun a două metabolisme încă insuficient separate (cel peptidic şi cel al acizilor nucleici).

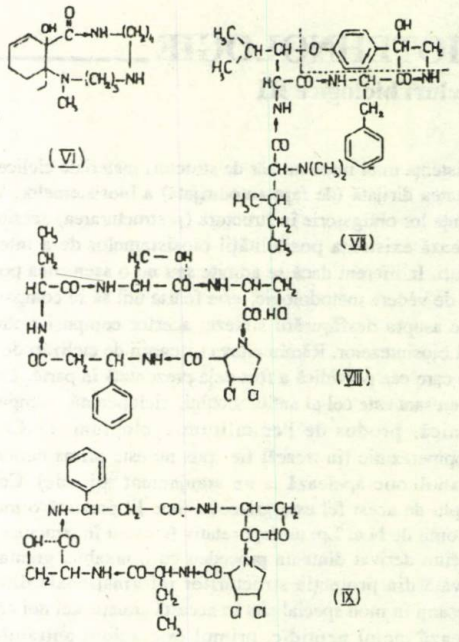


Fig. 3

În cel de al doilea caz (pandamina) se constată existenţa în cadrul structurii ciclice a două zone: una peptidică şi una nepeptidică (separate în figura 3 printr-o linie punctată).

Din punct de vedere structural pandamina mai prezintă particularitatea de a avea şi o „catenă laterală" care se ataşează structurii ciclice tot printr-o Lp. Este însă evident că elongaţia prin Lp. a acestei catene este imposibilă, deoarece şi în această situaţie apare un fenomen deja cunoscut şi prezent în multe alte situaţii: metilarea. Această metilare în cazul de faţă este totală. În fine, deşi multe exemple de structuri ciclopeptidice *s*-ar putea prezenta (unele prezentînd o simetrie binară antiparalelă) în cele ce urmează vor fi considerate numai două exemple remarcabile din considerente, să zicem, structurale. Este vorba de islanditoxină (VIII) şi cyclochlorotină (IX), ambele produse de Penicilium islandicum. Aceste ciclopeptide sint formate fiecare din cinci aminoacizi, aceiaşi pentru ambele. Cu alte cuvinte ne găsim în faţa unui caz de izomerie, pe care, dacă vom considera aminoacizii ca unităţi, am putea-o numi atît de poziţie cît şi de catenă. Indiferent care ar fi punctul de vedere este de remarcat faptul că fiecare din izomeri ar proveni, teoretic, prin schimbarea poziţiei uneia şi aceluiaşi aminoacid (β-fenil-β-alanina).

Dintre cei 5 aminoacizi componenţi numai doi (în realitate unul, adică seria) este codificabil, ceilalţi trei sînt particulari; adică: homoalanina, β-fenil-β-alanina şi 3,4 diclor-prolina, producerea celor doi izomeri de către unul şi acelaşi biosistem sugerează la nivel informaţional modelul temei cu variaţiuni, al căutării efectului fiziologic. Totodată apare şi problema abilităţii biosistemului de a conduce şi controla sinteza (ideea formării accidentale este oricum exclusă). Se regăseşte şi în această situaţie problema valorii de „răufăcător" al clorului, pe care antibioticele tind să o fructifice în avantajul biosistemului emiţător. Prezenţa celor doi atomi de clor implică existenţa unor sensuri preferenţiale de reacţie. Includerea celor doi atomi de halogen într-o structură esenţialmente alchilică impune ideea unui grup de enzime răspunzătoare de realizarea acestei structuri destul de particulare. Introducerea unui atom de halogen într-o catenă alchilică nu este un proces prea simplu (şi în orice caz fenomenul are consecinţe apreciabile).

Cu atît mai dificilă apare introducerea a doi atomi de clor care în plus mai sînt şi în poziţii vecine. În termenii chimiei organice clasice dilema *s*-ar elimina presupunînd o adiţie a unei molecule Cl_2 la o legătură dublă. Cît de utilă ar fi o asemenea ipoteză de lucru, pentru moment este greu de spus. Logica biosistemului *s*-ar putea să difere întrucîtva de logica noastră. În fine, făcînd abstracţie pentru moment de felul în care au ajuns acolo cei doi atomi de clor, pentru a avea o imagine corectă a exigenţelor biosistemului faţă de structura componenţilor elaboraţi,

trebuie să se menţioneze poziţia nefirească a celor doi atomi de halogen. Aceştia se găsesc în poziţia *cis* adică cea care asigură cea mai mare valoare a repulsiei electrostatice, a împiedicării sterice şi a probabilităţii de izomerizare. Este absolut firesc să presupunem că o asemenea structură nu poate fi realizată decît cu preţul unei mari cheltuieli de energie şi în mod categoric prin mobilizarea unui mare efort informaţional. Clarificarea lui ar fi deaosebit de semnificativă pentru înţelegerea logicii biosistemului. Din punct de vedere practic, o asemenea structură care se edifică împotriva stabilităţii comune, sugerează că respectiva structură este deosebit de utilă într-o anumită etapă a destinului metabolic al compusului. Biosistemele îşi permit fantezii dintre cele mai rafinate dar niciodată fantezii gratuite. În ceea ce ne priveşte singura poziţie rezonabilă este să descoperim aceaste raţiuni de a fi ale unor asemenea structuri. Revenind la cei doi izomeri *s*-ar putea spune, cu referire la tipurile de aminoacizi componente, că există unul care (β-fenil-β-alanina) face o „catenă laterală în ciclu" şi unul care lipeşte megaciclului peptidic ciclul propriu (3,4 diclor prolina). Desigur asupra ciclităţii peptidice pot fi făcute încă multe observaţii (şi în mod cert o tratare aparte ar fi utilă). Totuşi existenţa acestor tipuri de structuri ciclice de origine biologică a fost în mare amintită. Nu mai puţin interesante sînt însă structurile ciclice de tip aromatic, în special structurile polinucleare condensate. Cele mai frecvente, dintre cele considerate de bază, rămîn totuşi pînă în prezent cele antracenice. În această categorie sînt bine cunoscuţi producători cu poziţii taxonomice dintre cele mai diverse (fungi, plante superioare etc.).

Ciclurile antracenice au, în afara importanţei sistemului pe care îl reprezintă, şi care este o individualitate foarte interesantă, şi importanţa de a fi precursori ai unor compuşi policiclici impresionanţi (octociclici) de tipul hipericinei. În această situaţie derivaţii antracenici funcţionează ca monomeri ai unui proces de biodimerizare oxidativă de tip fenolic. Conceptul acesta al biodimerizării antracenice este destul de amplu exploatat în multe biosisteme, ceea ce sugerează importanţa compuşilor antracendimerici. Este însă interesant faptul că există, în principiu, pentru a ajunge la o structură de tip hipericinic, două posibilităţi de legare, şi anume: sau prin atomul de C al unui ciclu lateral (de obicei aflat în poziţiile p şi o faţă de două grupe OH, deci activat) sau prin atomul de C al ciclului median pe care îl reţinem pentru reactivitatea lui deosebită implicată în numeroase procese transanulate.

O concepţie unitară ar sugera o alegere între aceste posibilităţi principale. Totuşi o asemenea alegere este şi nu este făcută. Nu este făcută în sensul că ambele scheme sînt practicate în numeroase biosisteme. este făcută în sensul că există o asemenea concepţie unitară, dar cu un caracter unitar mai limitat - unitate de grup. Cu alte cuvinte există o specificitate unitară de ordin taxonomic, adică în alţi termeni procesul acestei alegeri are o determinare în evoluţie. Dimerizarea prin inel lateral este caracteristică fungilor şi simbioniţilor formaţi de ei (lichenii). În acest sens sikirinele şi compuşii înruditi (de altfel foarte numeroşi) constituie o excelentă ilustrare. Din categoria derivaţilor antracenici de sinteză fungică în figura 4 sînt prezentaţi endocroceina (X) şi cavorubina (XI), ambele sintetizate de Claviceps purpurea. Este prezentată, totodată, şi schema generală a sintezei lor în respectivul biosistem. Se observă fără dificultate în cazul endocroceinei, că dimerizarea poate surveni în nucleul din stînga şi poate ajunge pînă la sistemul octociclic în timp ce în cazul clavorubinei singura posibilitate este localizarea la nucleul din dreapta şi procesul nu poate atinge etapa formării compusului octociclic decît cu dificultate (cu o dirijare insistentă). Din schema generală a sintezei celor doi compuşi menţionaţi anterior reiese şi posibilitatea formării relativ uşoare a încă trei compuşi dar care de astă dată sînt rezultatul metabolismului unor plante superioare. Este vorba de emodinantronă (XII), sintetizată de Rhamnus cathartica şi Hypericum perforatum; emodinantranol (XIII), sintetizat de Rhamnus dahurica (în fructele proaspete) şi Rhamnus crenata (în scoarţă); şi de fiscionantranolul B (XIV), sintetizat de Ventilago maderaspatana. Este uşor de remarcat că primii doi compuşi sînt izomeri şi că ei prezintă o izomerie antracenică foarte caracteristică (prototropie transanulară) iar ultimul este produsul metilării celui de al doilea.

Prezentînd ultimii trei compuşi se face totodată şi trecerea la cel de al doilea mecanism al dimerizării antracenice: dimerizarea prin inel median, care este caracteristica plantelor superioare.

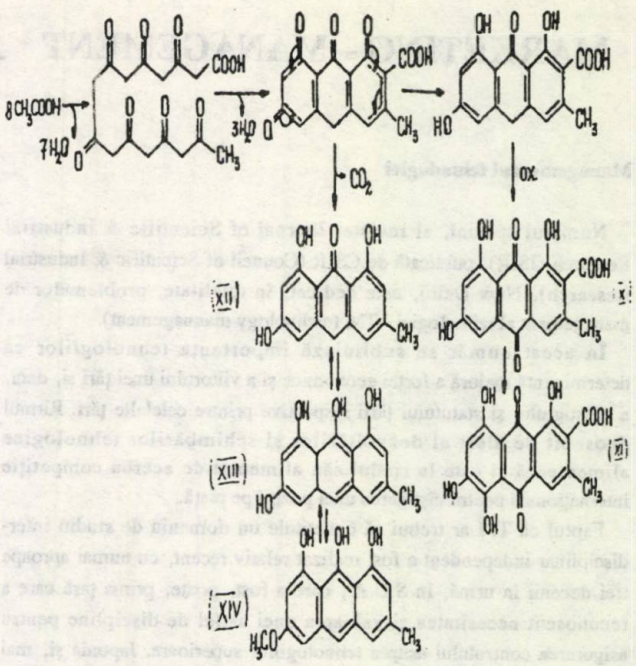


Fig. 4

Ar fi de remarcat faptul că prima dimerizare (prin inel lateral) nu poate decurge decît în felul în care decurge, în timp ce a doua (prin inel median) ar decurge spre formarea sistemelor de tip hipericină numai prin compuşi de tip (XIII), compuşii de tip (XII) putînd să mai reacţioneze şi după schema unei condensări crotonice între o grupare CH_2 a unei molecule antronice (cu eventuala hidroxilare a dimerului şi formarea sistemului difenil chinonic din structura hipericinică. Se impune cu puterea evidenţei o singură observaţie: la un evantai de posibilităţi mai amplu corespunde o zonă de taxoni cu o poziţie evolutivă superioară.

Un sistem de reacţie mai complex necesită un biosistem mai puternic, el însuşi de o complexitate superioară şi deci capabil să manevreze o cantitate de infomaţie mai mare. Edificarea structurilor complexe este funcţionarea biosistemelor mai evoluate, adică mai complexe. Aşa cum am subliniat în altă parte, evoluţia se caracterizează cel mai bine ca proces natural al creşterii complexităţii (un alt fel de a spune că evoluţia decurge în sensul creşterii potenţialului informaţional). În fine, revenind la problema felului de a aborda ciclitatea, biosistemele, în privinţa sistemelor policiclice, în primul rînd îşi pun problema în mod general, din punctul de vedere al megaciclului (se sintetizează un policetoacid) şi abia în al doilea rînd apare problema individualizării aromatismului (acolo unde este posibil - în cazul de faţă ciclurile laterale). În privinţa policetoacidului H_3C-$(CO-CH_2)_n$-COOH este forma deghizată (hidratată) a unui compus foarte reactiv H_3C-$(C\equiv C)_n$-COOH a cărui legătură generală (inclusiv conceptuală) cu starea aromatică pare suficient de vizibilă.

Bibliografie

1. PURCHASE, I.F., (editor) „Mycotoxins", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1974, p. 47
2. ZOTTA V. „Chimie Farmaceutică", Ed. Medicală Bucureşti, 1985, p. 173
3. MICHAL, G., „Biochemical Patways", G2, Ed. Boehringer Mannheim, 1978
4. BODEA, C., „Tratat de biochimie vegetală", Ed. Academiei R.P.R. III, 1966, p.2082.

M. ZAMFIR

MARKETING – MANAGEMENT

Managementul tehnologiei

Numărul special, al revistei Journal of Scientific & Industrial Research (JSIR), publicată de CSIR (Council of Scientific & Industrial Research), New Delhi, este dedicat, în totalitate, problemelor de management al tehnologiei - TM (technology mannagement).

În acest număr se subliniază importanţa tehnologiilor ca determinantă majoră a forţei economice şi a viitorului unei ţări şi, deci, a prestigiului şi statutului ţării respective printre celelalte ţări. Ritmul deosebit de alert al dezvoltărilor şi schimbărilor tehnologice alimentează şi este la rîndul său alimentat de acerba competiţie internaţională pentru cîştigarea unei poziţii pe piaţă.

Faptul că TM ar trebui să constituie un domeniu de studiu interdisciplinar independent a fost realizat relativ recent, cu numai aproape trei decenii în urmă, în S.U.A., care a fost, poate, prima ţară care a recunoscut necesitatea şi valoarea unei astfel de discipline pentru asigurarea controlului asupra tehnologiilor superioare. Japonia şi, mai tîrziu, Coreea au utilizat TM ca instrument de promovare a creşterii şi dezvoltării lor economice şi industriale. Se apreciază că, deşi recent, multe ţări în curs de dezvoltare caută să egaleze succesul ultimelor două ţări menţionate, puţine - India nefiind o excepţie - sesizează şi înţeleg natura exactă şi implicaţiile TM.

La începutul anilor 80, s-a pus problema necesităţii urgente a definirii TM mai clar şi mai precis, S.U.A. a fost una dintre primele ţări în care, în industrie, s-a simţit nevoia unor programe educaţionale în domeniul TM, companiile IBM şi General Motors elaborînd programe proprii în această direcţie. În 1986, în cadrul National Science Foundation (S.U.A.), a fost formată o echipă care să se ocupe de probleme legate de TM. În acelaşi timp, Marea Britanie avea în vedere unele iniţiative educaţionale în domeniul TM.

TM are două dimensiuni diferite, ambele derivînd din necesitatea ca un stat să atingă un nivel economic ridicat şi să ofere cetăţenilor săi un nivel de viaţă satisfăcător din punct de vedere material: prima se referă la politica publică şi cea de a doua la preocupările şi strategiile corporative.

Se apereciază că TM este o activitate industrială şi un domeniu educaţional şi de cercetare aflat în dezvoltare, care nu sînt general recunoscute în mod adecvat, sau măcar definite consecvent.

Printre autorii care semnează materiale în numărul din octombrie 1991 al JSIR, se numără unii dintre cei mai cunoscuţi şi activi cercetători în domeniul TM. Mai multe materiale se referă la transferul de tehnologie din laboratoare în industrie, pentru exploatarea la nivelul comercial, şi la coordonarea între departamentele de cercetare şi dezvoltare (R&D = Research and Development) şi cele de marketing ale unei firme, ca o condiţie indispensabilă a succesului. Două dintre materialele incluse în numărul special al JSIR abordează aspecte filozofice şi epistemiologice ale problemei în discuţie. Numărul mai include o serie de materiale care prezintă aspecte specifice din unele ţări: S.U.A., Japonia, Coreea, Noua Zeelandă şi India.

Întrucît s-a propus înfiinţarea, în cadrul JSIR, a unei secţiuni permanente dedicate TM, cititorii revistei sînt invitaţi să contribuie cu lucrări de cercetare, articole cuprinzînd şi puncte de vedere noi etc., cu subiecte de TM, redacţia urmînd a decide asupra oportunităţii publicării materialelor trimise, în cadrul secţiunii TM.

Se prezintă, în continuare, pe scurt, unele dintre materialele incluse în numărul dedicat TM, al JSIR.

Transferul de informaţii între cercetare, dezvoltare şi marketing. Frecvenţa comunicării, selectarea canalelor, conţinutul şi evaluarea informaţiei

Faptul că interacţiunea între activitatea de cercetare şi dezvoltare (R&D = Research & Development) şi marketing are un efect puternic asupra succesului inovaţiei a fost argumentat în repetate rînduri, atît în literarura teoretică, cît şi în literatura empirică. Autorii prezintă în articol un studiu de cercetare empiric efectuat în 40 de companii belgiene şi în cadrul căruia au fost studiate 80 de proiecte de inovaţie. Cercetarea se concentrează asupra comportamentului în ceea ce priveşte comunicarea interpersonală, interfuncţională între membrii echipei implicate în realizarea unui proiect. Analiza datelor se bazează pe 386 de răspunsuri la un chestionar, obţinute de la persoane care s-au ocupat de marketing şi de cercetare şi dezvoltare în cadrul unuia dintre cele 80 de proiecte de inovaţie cercetate. În articol se discută fecvenţa comunicării între R&D şi marketing, selectarea canalelor de comunicaţie, conţinutul informaţiilor şi evaluarea informaţiilor primite.

Studiile, care se ocupă de examinarea factorilor ce determină succesul sau eşecul unei inovaţii , au arătat în mod repetat că pentru ca o inovaţie să se bucure de succes este necesară înţelegerea în profunzime a necesităţiilor procesului, astfel încît să se poată oferi clientului potenţial un produs unic, superior care să satisfacă necesităţile pieţei. În plus, este de dorit realizarea unei corelări strînse între activitatea de R&D, marketing şi producţie. În special interacţiunea între cercetare, dezvoltare şi marketing reprezintă o temă care revine în studiile referitoare la succesul inovaţiei, multe studii subliniind efectele pozitive pe care integrarea personalului de R&D şi marketing 'e are asupra succesului unui proiect de inovaţie.

În cazul majorităţii proiectelor studiate s-a evidenţiat faptul că au existat probleme legate de interacţiunea dintre R&D şi marketing şi că, ceea ce este mai important, aceste probleme au avut un efect negativ, de neînlăturat, asupra succesului invenţiei. În ceea ce priveşte frecvenţa comunicării între R&D şi marketing, datele au arătat că personalul din sectorul de cercetare şi dezvoltare a oferit mai multe informaţii sectorului de marketing decît invers, în stadiul de dezvoltare a proiectelor de inovaţie. Studiul a arătat că cele mai importante căi de transfer al informaţiilor între R&D şi marketing sînt conversaţiile interpersonale şi întrunirile. Comunicarea în scris sau poşta electronică sînt mult mai rar utilizate. S-a examinat, de asemenea, în ce măsură canalele de comunicare sînt utilizate pentru schimbul spontan de informaţii, sau pentru transferul de informaţii la cerere. Analizîndu-se cele 285 de cazuri de comunicare cercetate s-a constatat că, în cazul unor canale de comunicaţie, gradul de spontaneitate al furnizării informaţiei este, mai mare decît în cazul altora (tabelul 1).

Comunicarea interpersonală între două persoane (faţă în faţă sau telefonic) este cea mai puţin spontană, deşi gradul de spontaneitate, în ceea ce priveşte transferul informaţiei, este ridicat totuşi (minimum 50%). Se poate observa procentul mare de informaţii transmise spontan în cazul informaţiilor scrise (84%). Întrunirile par a fi un mijloc foarte eficient pentru transmiterea spontană a informaţiilor.

În ceea ce priveşte conţinutul informaţiei, analiza datelor obţinute a arătat că cea mai mare parte a datelor pe care personalul cu activitate de marketing le comunică personalului implicat în activitatea de cercetare şi dezvoltare se referă la specificaţii privind produsul şi consumatorul. Cea mai mare parte a informaţiilor primite de sectorul de marketing de la sectorul de R&D sînt legate de aspecte tehnice privind produsul şi de

Tabelul 1
CANALE DE COMUNICARE A INFORMAŢIEI ŞI GRADUL DE SPONTANEITATE AL COMUNICĂRII

Canal de comunicare	Număr de comunicări	Informaţii la cerere %	Informaţii spontane %
1. Cominicare faţă în faţă	91	45,1	54,9
2. Cominicare telefonică	28	50,0	50,0
3. Comunicare la întruniri	120	35,0	65,0
4. Comunicare în scris	46	15,2	84,8
Total	285	36,5	63,5

mersul proiectului. Conform unui alt studiu întreprins de către autori, personalul intervievat cu activitate de marketing a arătat că aşteaptă de la personalul care se ocupă de cercetare şi dezvoltare în principal, informaţiile referitoare la tendinţele şi oportunităţile tehnologice. Conform aceluiaşi studiu, personalul de cercetare şi dezvoltare se aşteaptă la primirea de informaţii legate de cerinţele pieţei şi de acţiuni şi strategii ale concurenţilor. Crearea unui avantaj tehnologic solid pe piaţă necesită o viziune pe termen lung a resurselor umane, iar acest lucru necesită schimbul de informaţii strategice (tendinţe tehnologice, situaţia concurenţei, tendinţe ale pieţei etc.), între compartimentele de cercetare, dezvoltare şi marketing.

Referitor la evaluarea informaţiilor primite din alt sector de activitate, studiul întreprins de autori a evidenţiat 13 atribute ale mesajului transmis, care influenţează perceperea informaţiei primite de către o persoană. Acestea sînt:

1 - familiaritatea - măsura în care informaţia este deja cunoscută de către cel care o primeşte, la timpul primirii ei;

2 - surpriza - măsura în care informaţia primită nu este anticipată şi în care contrazice ceea ce consideră a fi corect cel care o primeşte;

3 - actualitatea - cît de recentă este informaţia la timpul primirii ei;

4 - legătura cu proiectul în curs - măsura în care conţinutul informaţiei are legătură cu proiectul de inovare a produsului în care este implicat cel care o primeşte;

5 - posibilitatea punerii în aplicare - măsura în care informaţia este plauzibilă şi cel care o primeşte poate acţiona pe baza ei;

6 - încărcarea în timp - măsura în care informaţia este furnizată la o dată la care mai poate fi încă utilizată de cel care o primeşte;

7 - contextualitatea - măsura în care sursa informaţiei a oferit, celui care o primeşte, referinţele şi informaţiile necesare astfel încît primitorul să poată observa importanţa informaţiei respective, pentru munca sa la proiect;

8 - validitatea - măsura în care informaţia reflectă realitatea conform opiniei celui care o primeşte;

9 - claritatea tehnică - măsura în care limbajul, conceptele şi vocabularul utilizat în timpul comunicării sînt înţelese de cel care primeşte informaţia;

10 - complexitatea - măsura în care informaţia cuprinde toate elementele esenţiale;

11 - sinteza - măsura în care dimensiunea informaţiei a fost redusă;

12 - claritatea - măsura în care informaţia nu suferă de ambiguitate, în care aceasta nu poate fi interpretată în moduri diferite;

13 - acurateţea - precizia informaţiei.

MOENAERT, R. şi SOUDER, W.E., Journal of Scientific & Industrial Research, 50, nr. 10, 1991, p. 727

Coordonarea activităţiilor de cercetare şi dezvoltare (R&D) şi marketing

Principalul motiv al eşecului comercial în dezvoltarea produselor îl constituie faptul că activitatea de cercetare şi dezvoltare se desfăşoară fără a se stabili necesităţile pieţei. Pentru soluţionarea acestei probleme este necesară îmbunătăţirea coordonării între cercetare şi dezvoltare şi marketing. Pentru realizarea unei mai bune coordonări între R&D şi marketing, trebuie corectate punctele slabe din următoarele trei domenii: a) din cadrul departamentului de cercetare şi dezvoltare; b) din cadrul departamentului de marketing; c) punctele slabe legate de relaţia între departamentele cercetare-dezvoltare şi marketing.

a) Consolidarea activităţii de cercetare şi dezvoltare se poate face prin instalarea unei discipline mai ferme în cadrul departamentului de cercetare; imprimarea unei orientări comerciale activităţii în cadrul departamentului de cercetare-dezvoltare; vizite la clienţi efectuate de personalul implicat în activitatea de cercetare-dezvoltare; rezolvarea a două probleme, care sînt cel mai adesea întîlnite în cadrul departamentelor de cercetare dezvoltare şi anume necuplarea activităţii de cercetare-dezvoltare cu cea a altor departamente ale companiei şi dominarea departamentului de cercetare-dezvoltare de către departamentul marketing. Autorul articolului a constatat în cazul mai multor departamente de cercetare-dezoltare, că un punct slab îl constituie disciplina inadecvată în conducerea proiectelor în domeniul de cercetare-dezvoltare şi modul în care sînt stabilite şi menţinute priorităţile. Pentru ca departamentul de cercetare-dezvoltare să aibă o orientare comercială mai eficientă este necesar ca membrii săi să-şi schimbe atitudinea şi viziunea asupra propriei munci. În general, personalul implicat în cercetare-dezvoltare respinge ideea unei orientări comerciale adecvate deoarece se teme că acest lucru va duce la sacrificarea calităţii muncii lor tehnice. Din punctul lor de vedere, efectuarea unei activităţi de cercetare-dezvoltare de înaltă calitate şi menţinerea, în acelaşi timp, a unei orientări către piaţă sînt incompatibile. Personalului din cercetare-dezvoltare trebuie să i se prezinte activitatea unor departamente de cercetare-dezvoltare care au trecut cu succes de la o orientare strict tehnică la o orientare nu numai tehnică dar şi comercială. Pentru o orientare comercială mai accentuată a personalului din cercetare-dezvoltare, autorul indică mai multe modalităţi, bazate pe experienţa uneia sau mai multor companii: înfiinţarea unui grup pentru cercetarea pieţei în cadrul departamentului de R&D; evaluarea propunerilor de cercetare-dezvoltare avînd în vedere mai multe probleme legate de dezvoltarea comercială şi să nu se ocolească evaluarea acestora; orientarea unei părţi mari a activităţii de cercetare şi dezvoltare fundamentală în direcţia soluţionării problemelor tehnice care apar în realizarea proiectelor de dezvoltare; studierea atentă, din punct de vedere tehnic, a produselor concurenţei; implicarea în activităţi de dezvoltare a aplicaţiilor produselor.

Pentru realizarea unui contact între personalul de cercetare-dezvoltare, autorul indică mai multe modalităţi: convingerea personalului de cercetare-dezvoltare să însoţească personalul care se ocupă de vînzări în vizitele pe care aceştia le fac ; participarea personalului de cercetare-dezvoltare la tîrguri pentru a întîlni acolo clienţi, organizarea de conferinţe pe tema calităţii produselor la care să participe ingineri din cadrul companiei .

În legătură cu problema nesoluţionată a corelării activităţii de cercetare-dezvoltare cu activitatea altor departamente ale companiei şi cu problema dominării departamentului de cercetare-dezvoltare de către departamentul de marketing se menţionează că, în primul caz, departamentul de cercetare-dezvoltare este prea influent în alegerea temelor de cercetare, iar în al doilea caz el are o prea mică influenţă în

selectarea acestor teme. Modalitatea de a remedia ambele sitiuaţii constă, conform aprecierii autorului, în instaurarea unei mai mari discipline în cadrul departamentului de cercetare-dezvoltare şi imprimarea unei orientări mai comerciale activităţii acestui departament.

b) Întărirea activităţii compartimentului de marketing presupune îmbunătăţirea capacităţii analitice a personalului; îmbunătăţirea capacităţii de a înţelege necesităţile clienţilor; îmbunătăţirea managementului activităţii de marketing. Înainte de a detalia modalităţile de consolidare a activităţii departamentului de marketing, autorul face unele aprecieri asupra activităţii de marketing în cadrul companiilor, pornind de la faptul că atît experienţa sa proprie cît şi experienţa altor cercetători au arătat că cea mai mare parte a companiilor nu au un departament de marketing bine conturat.

Ca modalităţi de îmbunătăţire a capacităţilor analitice ale personalului implicat în activitatea de marketing se indică: concentrarea efortului asupra realizării produsului, nu asupra activităţilor subsidiare pe care le presupune vînzarea produsului; orientarea dezvoltării tehnologice, avînd în vedere avantajele pe care le oferă o tehnologie din punct de vedere al performanţelor, posibilele aplicaţii ale produsului pe care le oferă o tehnologie şi clienţii potenţiali ai unui produs care încorporează o anume tehnologie; îmbunătăţirea rigorii analizelor referitoare la potenţialul pieţei; păstrarea unui anume scepticism în privinţa rezultatelor sondării pieţei. Conform opiniei autorului, pentru o mai bună înţelegere de către personalul cu activitate de marketing a situaţiei existente pe piaţă se pot lua următoarele măsuri: în primul rînd, personalul cu activitate de marketing existent trebuie să fie în permanenţă la curent cu condiţiile schimbătoare ale pieţei; în al doilea rînd, noii angajaţi în activitatea de marketing trebuie recrutaţi din colective ale clienţilor sau din organizaţii care au legături strînse cu clienţii (de exemplu firme care se ocupă cu cercetarea pieţei), iar în al treilea rînd, în cazul în care clienţii devin mai sofisticaţi din punct de vedere tehnic, pentru activitatea de marketing poate fi recrutat personal cu formaţie tehnică din alte compartimente ale companiei.

Legat de îmbunătăţirea managementului activităţii de marketing, autorul arată că cele mai persistente critici la adresa managerilor activităţii de marketing se referă la faptul că aceştia nu sînt făcuţi responsabili pentru deciziile care influenţează utilizarea resurselor repartizate pentru cercetare şi dezvoltare şi la faptul că în cadrul unui departament de marketing managerii îşi schimbă funcţia atît de des încît nu sînt stimulaţi să sprijine dezvoltarea de produse noi. Autorul este de părere că aceste probleme pot fi soluţionate de către managerii cu activitate de marketing aflaţi la un nivel ierarhic superior, care să instaureze o mai mare disciplină în ceea ce priveşte conducerea activităţilor de marketing şi a personalului implicat.

Îmbunătăţirea coordonării activităţii de R&D cu activitatea de marketing se poate realiza, în concepţia autorului, prin stabilirea de scopuri comune; crearea unui protocol referitor la modul în care vor fi realizate noile produse; îmbunătăţirea comunicării în vederea stabilirii capacităţilor tehnice şi a necesităţilor pieţei; adaptarea unor măsuri organizatorice pentru îmbunătăţirea coordonării între cercetare-dezvoltare şi marketing; asumarea de către managerii la nivel superior ai companiei a unui rol activ în direcţia îmbunătăţirii coordonării între cercetare-dezvoltare şi marketing.

Stabilirea de scopuri comune între departamentul de cercetare-dezvoltare şi departamentul de marketing este importantă deoarece, datorită formaţiei şi perspectivelor diferite, personalul de cercetare-dezvoltare şi personalul de marketing au adesea scopuri diferite în ceea ce priveşte dezvoltarea produselor noi. Departamentele de R&D şi marketing pot, de asemenea, avea puncte de vedere diferite în ceea ce priveşte activităţile necesare şi momentul în care trebuie efectuate în cursul dezvoltării unui nou produs şi în ceea ce priveşte departamentul căruia îi revin responsabilităţi în cursul diferitelor stadii de dezvoltare a unui nou produs şi ce anume responsabilităţi îi revin. O modalitate de soluţionare a neconcordanţelor legate de modul în care este privită realizarea dezvoltării de noi produse este crearea unui protocol care să indice ce măsuri trebuie luate şi în ce moment. Un astfel de protocol poate servi drept cadru orientativ de care se pot folosi, în coordonarea activităţii lor, atît departamentele de cercetare-dezvoltare şi cele de markting cît şi alte departamente din cadrul companiei. Un aspect care conferă o mare importanţă acestor protocoale este acela că ele pot servi ca punct de referinţă sau cadru de discuţii între departamentul de cercetare-dezvoltare, departamentul de marketing şi alte departamente din cadrul companiei.

Pentru îmbunătăţirea comunicării între personalul implicat în activitatea de cercetare-dezvoltare şi personalul implicat în activitatea de marketing, autorul consideră că managerii activităţii de R&D şi managerii activităţii de marketing pot lua următoarele măsuri:

1 - dezvoltarea unui limbaj comun de comunicare în probleme legate de capacităţile şi necesităţile pieţei;

2 - determinarea personalului de cercetare-dezvoltare şi a personalului de marketing să comunice în cadrul fiecărei etape a procesului de dezvoltare, a unui nou produs

3 - determinarea atît a personalului de cercetare-dezvoltare cît şi a personalului de marketing să-şi aprofundeze specializarea;

4 - amplasarea personalului de cercetare şi a personalului de marketing cît mai aproape posibil unii de alţii;

5 - conştientizarea permanentă a faptului că esenţa unei bune comunicări între cercetare-dezvoltare şi marketing nu o constituie numai dorinţa de armonie ci în primul rînd căutarea răspunsului corect.

Pentru îmbunătăţirea coordonării între cercetare-dezvoltare şi marketing autorul apreciază că managerii acestor activităţi pot lua următoarele măsuri organizatorice:

1 - înfiinţarea unor echipe pentru dezvoltarea produselor noi;

2 - crearea unui grup de marketing separat în cadrul departamentului de vînzări/marketing;

3 - desemnarea personalului de cercetare-dezvoltare să lucreze în departamentul de marketing pentru un timp şi invers, în perspectiva dezvoltării carierei.

Se apreciază ca dacă managerii la nivel superior ai unei companii consideră bună cooperarea între cercetare-dezvoltare şi marketing, atunci personalul celor două departamente va colabora mai strîns. În cea mai mare parte a companiilor se constată că managerii la nivel superior nu joacă un rol constructiv în îmbunătăţirea coordonării între R&D şi marketing. Autorul apreciază că sînt lucruri importante pe care managerii la nivel superior, din cadrul unei companii, ar trebui să le facă pentru îmbunătăţirea coordonării între cercetare-dezvoltare şi marketing şi anume: să se asigure că departamentele de cercetare-dezvoltare şi marketing stabilesc un protocol care evidenţiază ce activităţi tehnice şi de marketing trebuie realizate în cazul dezvoltării unui nou produs; să se asigure că puterea şi prestigiul departamentelor de cercetare şi dezvoltare şi de marketing sînt mai mult sau mai puţin egale, astfel încît ambele părţi sînt stimulate să coopereze. Cu alte cuvinte, nu trebuie să se permită cercetării-dezvoltării să ignore activitatea de marketing şi nici activităţii de marketing să domine activitatea de cercetare-dezvoltare.

În încheierea articolului, autorul evidenţiază faptul că deşi concluziile şi recomandările studiilor referitoare la coordonarea activităţilor de cercetare-dezvoltare şi marketing sînt toate foarte cunoscute, multe

companii nu pun în practică măsurile pe care cercetările le evidenţiază ca fiind eficiente. În cazul celor mai multe companii pe care le-a vizitat autorul este necesară îmbunătăţirea coordonării între cercetare-dezvoltare şi marketing. Autorul apreciază că ceea ce este descurajant, mai ales avînd în vedere cît de mult se cunoaşte despre acest aspect, este cît de puţin se face în direcţia îmbunătăţirii situaţiei. Astfel, încît din 1972 un studiu efectuat de Science Policy Research Unit la Universitatea din Sussex, Marea Britanie, a evidenţiat importanţa critică a înţelegerii necesităţilor şi acordării unei atenţii suficiente activităţii de marketing. Cu toate acestea, un studiu efectuat în 1990 a arătat că numai 28% din managerii din cercetare-dezvoltare şi numai 19% din managerii cu activitate de marketing considerau că relaţiile dintre cele două funcţiuni sînt bune, în timp ce 35% şi, respectiv 45% considerau că aceste relaţii sînt slabe. Şi mai surprinzătoare încă au fost rezultatele unui studiu efectuat în 1985, potrivit căruia 60% dintre managerii cu activitate de cercetare-dezvoltare considerau informaţiile de marketing ca lipsite de credibilitate, iar 56% dintre managerii cu activitate de marketing erau de acord cu această remarcă. Dacă se are în vedere faptul că metodele de îmbunătăţire a coordonării activităţilor de cercetare-dezvoltare şi marketing există de peste 20 de ani şi că încă continuă să existe probleme legate de această coordonare în multe companii, trebuie să se recunoască faptul că principala problemă care împiedică îmbunătăţirea coordonării între cercetare-dezvoltare şi marketing nu o reprezintă lipsa de cunoştinţe în ceea ce priveşte măsurile care trebuie luate, ci nedorinţa de a acţiona.

Autorul notează că metodele de îmbunătăţire a coordonării între activitatea de cercetare-dezvoltare şi activitatea de marketing sînt numai nişte instrumente, apreciind că este timpul ca managerii cu activitatea de cercetare-dezvoltare, managerii cu activitate de marketing şi managerii aflaţi la conducerea multor companii să folosească în practică aceste instrumente.

SYAKONYI, R., of Scientific & Industrial Research, 50, nr.10, 1991, p.738.

Studiu de piaţă: Stiren şi derivate

Într-un studiu de piaţă privind piaţa stirenului şi a derivatelor sale, elaborat de firma de consultanţă Chem Systems din Londra, se notează că vînzătorii de stiren vor avea de aşteptat o vreme pînă să înregistreze o îmbunătăţire semnificativă a profitabilităţii. În studiul menţionat se apreciază că o scădere a cererii şi construirea de capacităţi însemnate, în principal în Asia şi S.U.A., au produs transformări ale pieţei stirenului şi au determinat pe producătorii de stiren să acorde o importanţă sporită structurii costului. Eforturi apreciabile au fost concentrate în direcţia îmbunătăţirii eficienţei şi a economiei la scară, acest lucru dovedindu-se un avantaj esenţial, în 1991, pentru producătorii din Europa, care realizează cele mai mici costuri.

COST DE PRODUCŢIE AL STIRENULUI ($/t, IN TRIM. I 1991)

Procedeu	Convenţional		Etilenă diluată
	Cel mai larg utilizat	Laggard	
Materii prime nete	540	558	392
Cost valabil	580	618	472
Cost în numerar	614	670	532

A fost dezvoltat un nou procedeu de obţinere a stirenului, utilizîndu-se etilenă diluată din fluxurile rezultate din cracarea catalitică fluidă (FCC), procedeu care oferă economii de cost semnificative faţă de procedeele convenţionale. Noul procedeu este utilizat cu succes la scară comercială de către firma Shell la instalaţia sa de la Stanlow şi se fac evaluări pentru utilizarea sa la alte amplasamente. Dacă noul procedeu se va utiliza la un număr de instalaţii, acest lucru va determina o schimbare apreciabilă a structurii costului în industria stirenului, se apreciază în studiu.

Hydrocarbon Processing, 70, nr. 11, 1991, p. 41

Societatea mixtă Himont/Mitsubishi în domeniul producţiei şi comercializării tehnopolimerilor

Companiile Himont (S.U.A.) şi Mitsubishi Gas Chemical - MGC (Japonia) au semnat un acord de bază pentru constituirea unei societăţi mixte pentru producerea şi comercializarea tehnopolimerilor avansaţi. Obiectul noii societăţi îl formează tehnopolimerii pe bază de PPE (polifenileneter) "lupiace", realizaţi cu tehnologie MGC şi materiale de ultimă oră pe bază poliolefinică cu proprietăţi tipice produselor destinate utilizărilor tehnice, obţinute pe baza tehnologiilor inovatoare Hivalloy şi Higlass dezvoltate de compania Himont.

Dezvoltarea noilor materiale şi aplicaţilor noi vor permite celor doi parteneri să joace un rol determinat în sectorul tehnopolimerilor, mai ales în domeniile electronic, auto şi electrocasnic. Noua societate intenţionează să construiască în S.U.A. o instalaţie pentru producţia a 20 mii t/an polimeri PEE, care va intra în funcţiune pînă la sfîrşitul anului 1993. Companiile Himont şi MGC vor înfiinţa două societăţi mixte comerciale. Una se va ocupa de vînzarea produselor în America de Nord, America de Sud, Europa şi Africa, iar cealaltă în Japonia, China şi în întreg Orientul Îndepărtat.

Poliplasti 39, nr. 407, 1991, p. 19

Banca de date, la nivel mondial, pentru produse chimice

Este disponibilă ediţia 1992/1993 a unei bănci de date conţinînd denumirea şi informaţii despre produsele chimice oferite de 5157 de fabricanţi din 60 de ţări. Informaţiile sînt furnizate pe dischete de 51/4 sau 31/2 degete[x)] şi pot fi consumate cu orice fel de PC compatibil IBM.

Banca de date permite reperarea tututor producătorilor unui anumit produs, fie sub numele de înregistrare, fie sub sinonime uzuale. Numele producătorilor apar pe ecran, indicîndu-se numerele de telefon, telex şi fax; acestea pot fi imprimate sau transmise unui sistem de videoscriere pentru formarea automată de mesaje fax sau scrisori. Se poate obţine lista tuturor produselor fabricate de o anumită întreprindere, fie pe ecran, fie imprimată.

Informaţiile referitoare la banca de date pentru produse chimice prezentată se pot obţine la: CIS Data Services, Inc., P.O. Box 8344, Dallas, TX 75202; Fax 214-530-2959.

[x)] deget = unitate de măsură englezească, care variază între 3/4 inch şi 1 inch; (1 inch=2,54 cm).

La Chimica & L'Industria 73, nr.8-9, 1991, p.709.

Perspectivele Industriei Chimice în Europa de est

Procesul de democratizare din Europa de vest schimbă radical perspectivele industriei chimice din întraga Europa. C.E.F.I.C are un rol important în această perioadă de tranziţie. Astfel aceasta a început stabilirea de contacte cu industriile chimice din Ungaria şi Polonia, fiind pregătită să ofere tot sprijinul şi cooperarea sa, dar impune în mod special îmbunătăţirea sistemelor de protecţie a mediului. Partenerii occidentali doresc să contribuie la dezvoltarea ţărilor din Europa de est. Este vorba de un proces de lungă durată. Astfel, primele schimbări substanţiale se vor putea întrevedea după 5 ani pînă la 10 ani, care vor semnala o revigorare economică. Pentru aceasta sînt necesare investiţii masive, în special în sectorul chimiei, dat fiind că majoritatea uzinelor chimice din aceste ţări, întîmpină serioase dificultăţi din cauza tranziţiei către o economie de piaţă. Mult timp neglijate, în ceea ce priveşte investiţiile şi dezvoltările tehnologiilor, acestea utilizează procedee depăşite, cu consum mare de energie, obţinîndu-se o producţie scăzută şi cu consecinţe, cîteodată, dezastruoase pentru mediul înconjurător. Astfel că, o serie de instalaţii vor fi oprite iar celelalte vor necesita o retehnologizare care va fi costisitoare.

C.E.F.I.C. va stabili şi va încuraja dialoguri multilaterale cu instituţii industriale, pentru a schimba informaţii cu privire la starea curentă a industriei din aceste ţări şi la perspectivele de dezvoltare a acesteia.

Asemenea convorbiri au drept scop înlăturarea viitoarelor eventuale neînţelegeri şi ajutorarea acestor ţări, prin toate mijloacele posibile, pentru ca acestea să-şi poată întemeia industrii eficiente. Dacă doresc să-şi unească eforturile cu parteneri occidentali trebuie să-şi formeze federaţii comerciale legal constituite, asemănătoare cu cele din Europa de vest. În plus, industria chimică occidentală poate ajuta toate guvernele şi companiile est-europene să-şi îmbunătăţească abilitatea în management, cerinţă într-un sistem liber de piaţă. Una din aceste abilităţi este cea a contabilităţii sofisticate de management, dînd posibilitatea managerilor de a-şi orienta afacerile spre obiective raţionale aducătoare de profit.

C.E.F.I.C. consideră că un viitor ajutor pentru ţările est-europene poate fi, în mod util, canalizat prin sectorul privat al comunităţii. O formă importantă de ajutor o constituie garanţiile de investiţii. Pot fi tolerate riscuri normale ale afacerilor, dar sînt necesare garanţii împotriva riscului politic. Măsuri cum ar fi protecţia investiţiilor administraţiei S.U.A. în Ungaria şi Polonia vor fi încurajate. Acest gen de protecţie poate fi aplicat şi altor ţări în mod similar.

În Comunitatea Europeană, ţara gazdă poate asigura garanţii adecvate pentru riscul politic al companiilor din acea ţară, în ceea ce priveşte investiţiile lor în acele ţări. Invers, însăşi Comunitatea Europeană poate oferi asemenea garanţii.

O altă problemă importantă o constituie responsablitatea în legătură cu protecţia mediului înconjurător. Va fi nevoie de iniţiativă atît din partea celor ce fac legi cît şi din partea industriei, pentru înlăturarea temerilor şi interdicţiilor create de problema ecologică.

Hydr. Process, nr. 5, 1991 p. 10.

L.P.

Sticle şi recipienţi din polietilentereftalat

Conform aprecierilor specialiştilor S.U.A. , consumul mondial de polietilentereftalat (PET), va creşte în perioada 1989 - 1995, de la 1,0 mil. t la 2,0 mil. t

În aceeaşi perioadă consumul de PET destinat sticlelor pentru băuturi, în America de Nord, se va dubla iar în Europa de vest creşterea va fi şi mai mare. Motivele acestei evoluţii sînt următoarele:

- înlocuirea PVC cu PET pentru recipienţi pentru apă minerală şi apă gazoasă;
- înlocuirea PVC la fabricarea sticlelor pentru băuturi pe bază de sucuri de fructe şi a cutiilor folosite drept ambalaj alimentar, din motive ecologice;
- folosirea de PET ca înlocuitor al sticlei, la realizarea de recipienţi cu deschidere cu diametrul mare;
- creşterea consumului de PET pentru fabricarea recipienţilor speciali şi pentru sticla pentru băuturi cu conţinutul de acid carbonic.

În Europa, consumul de PET a crescut, în special datorită deschiderii către ţările din Europa de est. În 1989 s-au consumat 270 000 t PET pentru recipienţi de toate dimensiunile iar pentru 1995 cererea de PET pe plan mondial, pentru recipienţi va fi de ≅ 630 000 t. Cel mai mare consum de PET se înregistrează în Orientul îndepărtat.

Pe plan mondial, ritmul de creştere anual al consumului de PET în perioada 1986-1989 a fost de 25% iar pînă în 1991 a oscilat între 10 şi 15%. Se prevede ca începînd cu anul 1991 rata de creştere să fie ≅ 12%. Repartiţia pe zone geografice a capacităţilor mondiale ale instalaţiilor de PET se prezintă în tabelul 1:

Tabelul 1

Zona geografică	1989		1995	
	mil. t	%	mil. t	%
America de Nord	723	52	1 220	49
Europa	304	22	481	19
Orientul Îndepărtat	312	22	593	24
Altele	43	4	198	8

Importatorii de PET, cum ar fi China, India, Indonezia, Tailanda şi Arabia Saudită, vor deveni exportatori.

Cu toate că în S.U.A. capacitatea totală a instalaţiilor de PET a ajuns la 1,2 mil. t, numărul producătorilor se va micşora. În Europa, în prezent există nouă firme producătoare de PET. Numărul acestora urmează să se reducă de asemenea. În ceea ce priveşte Orientul Îndepărtat şi Asia, numărul producătorilor urmează să crească de la 19 (cît sînt în prezent) la 28.

Plastverarbeiter, nr. 3., 1991, p.50.

L.P.

Aspecte din industria de pesticide din fosta U.R.S.S.

Situaţia politică existentă în U.R.S.S în trimestrul IV 1991 a avut efect şi asupra pieţei de pesticide. Un reprezentant al firmei BASF afirma următoarele: "pînă în 1991 condiţiile pe piaţă erau stabilite la Moscova pe plan centralizat, în viitor fiecare republică va fi reprezentată separat". Descentralizarea sistemului de comerţ exterior a dat dreptul, începînd din 1989, ca fiecare întreprindere sovietică să se ocupe şi cu importul / exportul propriu. Această activitate s-a desfăşurat numai sub controlul statului pentru că erau necesare licenţe pentru activitatea de import şi export eliberate de către stat. Republicile doreau însă o independenţă mai mare. Din acest punct de vedere, specialiştii în marketing ai firmei BASF sînt optimişti afirmînd că activitatea de piaţă va spori şi va spori de asemenea şi participarea acestora.

Această afirmaţie se bazează pe faptul că fiecare republică va avea dreptul să deţină devize şi să desfăşoare independent activitatea sa împreună cu parteneri străini.

În trimestrul IV al anului 1991, BASF dispunea de patru firme cu profil agronomic la Moscova, Krasnodar şi Kiev şi îşi propune să diversifice activităţile agronomice şi să le extindă în mai multe regiuni importante.

În U.R.S.S. este necesar un ajutor practic, datorită faptului că în agricultură productivitatea este redusă. Semănăturile şi recoltarea se efectuează tîrziu pentru că agregatele sînt vechi, datorită lipsei de piese de schimb, a lipsei de carburant şi a distanţelor mari. Se aprecia pentru anul 1991 o producţie de cereale în U.R.S.S. de 190 mil. t, suprafaţa arabilă totală fiind de 220 mil.ha (în majoritate pămînt negru). Cele mai importante suprafeţe sînt situate în Ucraina şi Caucazul de nord.

La expoziţia AGROTEC, principala expoziţie de produse agricole din U.R.S.S. din octombrie 1991, BASF a prezentat prima dată, erbicidul POAST care este adecvat pentru culturi de sfeclă de zahăr, soia şi legume.

Chemische Rundschau, nr. 37, 11 sept. 1991, p. 16.

L.P.

Industria petrochimică din R.P.Chineză

Conceptul de complex petrochimic integrat, a fost introdus în China odată cu utilizarea ţiţeiului ca materie primă. În 1979, producţia de etilenă a R.P.Chineze a ajuns la 430 mii t / an.

În 1978, China şi-a expus cele 4 direcţii de dezvoltare avînd drept scop creşterea de 4 ori a producţiei industriale şi agrare pînă la sfîrşitul secolului. Industria petrochimică a constituit o parte importantă a procesului de modernizare. Ca rezultat al acestui proces, ritmul de dezvoltare în indutria petrochimică s-a accelerat în anii ' 80. S-a remarcat o utilizare sporită a tehnologiilor străine avansate şi o implementare a cîtorva mari complexe petrochimice integrate. La Shanghai, Daging, Qilu şi Yangzi, au fost terminate 4 mari instalaţii de etilenă, fiecare cu o capacitate de ≅ 300 mii t / an. Astfel capacitatea totală de etilenă a atins în anul 1990 o valoarea de 2 mil.t / an. În plus au fost construite 4 instalaţii de 300 mii t / an amoniac şi 520 mii t / an uree (folosite ca îngrăşăminte) în Yinchuan, Zhenhai, Urumqi şi Ruyang, în perioada 1980-1990.

Avînd în vedere problemele din prezent din Uniunea Sovietică şi celelalte ţări din Europa de est, se poate înţelege enorma dificultate în efortul Chinei de a resctructura sistemul economic comunist din ultimii 15 ani. Piedicile în calea dezvoltării industriei petrochimice sînt caracteristice acestui sistem. În ciuda eforturilor de a restructura economia planificată, China trebuie încă să facă faţă infrastructurii, insuficientă unui mecanism de piaţă insuficient de dezvoltat şi totodată tuturor tipurilor de restricţii . Pentru industria petrochimică, ca în mai toate industriile din China, valuta este limitată, accesul la materiile prime este limitat, pieţele interne sînt de asemenea închise sau limitate. Toate dificultăţile şi restricţiile se coroborează pentru a crea problema cea mai presantă - lipsa de bani, care este absolut crucială pentru dezvoltarea unei asemenea industrii. Guvernul Chinei trebuie să decidă dacă acceptă capital străin şi în cazul că acceptă, trebuie să reducă restricţiile, pentru a-l atrage. Cu toate problemele apărute, există puternici factori pozitivi pentru dezvoltarea industriei.

R.P.Chineză are materii prime vaste pentru industria petrochimică. Avînd rezerve de ţiţei de 24 mrd.barili, China ocupă locul cinci pe plan mondial iar rezervele de cărbune se situează pe primul loc în lume. Datorită reformelor şi procesului de modernizare, cererea de materii prime este din ce în ce mai mare în industria petrochimică. Politica statului impune ca produsele petrochimice valoroase să fie destinate cu prioritate scopurilor industriale şi agrare. Chiar cu capacităţi de producţie sporite, China rămîne un importator important de produse petrochimice, materiale plastice şi îngrăşăminte. Politica de reforme iniţiată la sfîrşitul anilor '70 este ireversibilă şi va continua în viitor. Dezvoltarea industriei petrochimice din China va fi dependentă de următorii factori: proiectele planului centralizat, proiecte finanţate pe plan local şi proiecte din investiţii străine.

În timpul celui de al optulea plan cincinal se prevede ca industria petrochimică să-şi continue creşterea rapidă din ultimii 10 ani. Se va pune accentul pe integrarea completă şi fabricarea internă a echipamentului de bază. În completarea construirii complexelor la scară mondială, cincinalul 1991 - 1996 va pune accentul, de asemenea, pe extinderea, modernizarea şi integrarea instalaţiilor. Astfel noul plan cincinal include 4 proiecte ample, cu o creştere totală a capacităţilor de producere a etilenei de ≅ 600mii t / an (tabelul 2).

Tabelul 2
PROIECTE IMPORTANTE ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ DIN CHINA ÎN NOUL PLAN CINCINAL

Complexul şi instalaţia	mii t/an
Uzina petrochimică Maoming	
Instalaţii de cracare pentru etilenă	300
Polietilenă densitate joasă şi joasă liniară	140
Polietilenă densitate joasă	100
Etilenglicol	100
Uzina petrochimică şi de fibre Liaoyang	
Acid adipic	100
Nylon 6,6 (sare)	50
Izomerizare p–xilen	50
Acid tereftalic pur	225
Polietilentereftalat	200
Uzina petrochimică Yangzi	
Instalaţie de cracare a etilenei	300
Etilenglicol	100
Stiren monomer	180
Polipropilenă	70
Polistiren	140
Polietilenă densitate joasă liniară	150
Uzina chimică Lanzhou	
Polietilenă densitate joasă	100
Polistiren	180
Stiren monomer	120
Polipropilenă	70
Acrilonitril	50

Pe lîngă proiectele finanţate de guvernul central, în cincinalul 1991 - 1996 au fost anunţate şi planificate încă 18 proiecte de instalaţii de etilenă, de către unităţi de producţie locale. Din acestea, cel din Panjin, în vechea Manciurie, avînd o capacitate de 130 mii t / an, este deja terminat. Dacă în următorii 10 ani se vor pune în funcţiune numai jumătate din proiectele anunţate, capacitatea de producţie în industria petrochimică se va dubla faţă de cea actuală.

Investiţiile străine reprezintă o variantă cu totul nouă a dezvoltării industriei petrochimice în China. Pînă în prezent, industria petrochimică s-a dezvoltat depinzînd 100 % de proprietatea de stat. Introducerea capitalului străin poate modifica industria petrochimică. Proiectele discutate cu parteneri străini sînt următoarele:

Formosa Plastics Co.:
Investiţie: 7,2 mird. $
Etilenă: 450 mii t / an în Fujian

Royal Dutch Shell:
Investiţii: 2,5 mrd. $
Rafinărie ţiţei: 5 000 mii t / an
Etilenă: 450 mii t / an în Zhejiang

ARCO - China National Offshore Oil Corp.:
Investiţii: 300 mil. $
Dezvoltarea extracţiei de gaze naturale în insula Hanian
Rafinărie pentru fracţii grele

Aceste companii consideră că, dacă se va hotărî participarea lor, va fi grăbită dezvoltarea industriei petrochimice din China aducînd profituri mari atît Chinei cît şi lor.

Hydr. Process. nr. 5, 1991

L.P.

Investiţii directe Japonia - Europa

Creşterea rapidă a valorii yenului în 1985 a constituit punctul de pornire pentru restructurarea economiei Japoniei şi pentru eforturile depuse în vederea internaţionalizării economice a Japoniei.

Necesitatea de a rezista concurenţei a pus firmele japoneze în situaţia de a realiza produse competitive din punct de vedere tehnic. Acestea şi-au propus astfel ca strategie, încurajarea microelectronicii, reducerea ciclurilor de producţie şi o mai mare diferenţiere a produselor, astfel încît produsele propriuzise să se poată impune pe plan internaţional. Toate marile firme de producţie, desfacere şi financiare îşi propun realizarea triadei " Japonia - Asia - S.U.A. - Europa." În acest context se încearcă formarea de reprezentanţe pentru a se lua mai uşor legătura

cu beneficiarii, pentru ca flexibilitatea faţă de problemele care se pun să fie mai mare.

Specilştii japonezi au ajuns la concluzia că o descentralizare fără conflicte va fi posibilă numai dacă Japonia va deveni mai receptivă la investiţii străine. Astfel la jumătatea anilor '80 a crescut numărul investitorilor japonezi în celelalte ţări cu industrie dezvoltată şi invers. Dar s-a ajuns la concluzia că Japonia nu îşi poate menţine poziţia din punct de vedere economic, bazîndu-se numai pe exportul de bunuri şi servicii .Pentru ca să poată dispune de pieţe de desfacere în străinătate este necesară creşterea numărului de investitori străini în Japonia. În acest context, a crescut nivelul investiţiilor japoneze directe în Europa. Începînd din 1985, investiţiile japoneze directe efectuate în Europa au crescut cu 66% pe an. La sfîrşitul anului fiscal 1989, aceste investiţii cumulate s-au ridicat la 45 mrd.$. Evoluţia acestora şi repartiţia pe ţări este prezentată în tabelul 3 (mil.$)

Tabelul 3

Ţara	1985	1988	1989	1951 – 1989	% 1987/89
Total Europa	1930	9116	14808	44972	100
Marea Britanie	375	3956	5239	15973	38,5
Olanda	613	2359	4547	10072	25,3
Luxemburg	300	657	654	5383	10,1
Germania	172	409	1083	3448	6,2
Franţa	67	463	1136	2899	6,3
Anglia	91	161	501	1546	3,1
Belgia	84	164	326	1353	1,8
Irlanda	81	42	133	565	0,8
Italia	32	108	314	684	1,6
Portugalia	-	7	74	114	0,3
Elveţia	60	454	397	1859	3,5
Austria	7	22	18	127	0,2

În ceea ce priveşte repartizarea pe sectoare a investiţiilor, pe primul loc se situează sectorul financiar (21,3 mrd.$), sectorul productiv (8 mrd.$) şi de comerţ (5 mrd. $).

Investiţiile în industria chimică europeană se ridică la 1,11 mrd. $ care reprezintă numai 2,5 % din totalul investiţiilor japoneze în Europa.

Marea Britanie a beneficiat de cea mai mare parte din investiţiile japoneze din Europa datorită următoarelor considerente: se vorbeşte limba engleză, impozitele şi costurile de producţie sînt mai reduse decît de exemplu, în Germania, economia britanică este deschisă pe plan internaţional. La acestea se adaugă faptul că atît pe plan centralizat cît şi pe plan regional, în Marea Britanie există un interes deosebit pentru industria japoneză, cît şi alţi factori cum ar fi: un sistem deschis în legătură cu formarea de societăţi mixte.

Olanda deţine un număr mare de bănci şi firme de investiţii din Japonia care au investit în special în servicii, electrotehnică şi chimie. În această ţară forţa de muncă prezintă un nivel înalt de calificare iar nivelul impozitelor şi cheltuielilor pentru finanţare este redus.

În *Germania* pînă în prezent se află o serie de firme japoneze specializate în activitatea de comerţ şi livrare. În Germania există o serie de factori foarte indicaţi pentru desfăşurarea activităţilor de comerţ. Printre aceştia se numără: piaţa internă foarte dezvoltată, poziţia centrală în Europa, infrastructura foarte bine pusă la punct a transportului şi circulaţiei precum şi politica liberală în ceea ce priveşte comerţul exterior. Există însă şi sectoare care nu s-au putut adapta la ritmul de dezvoltare al comerţului. Astfel, investiţiile directe în domeniul financiar şi al sectoarelor de prelucrare (concentrate în special în electronică, chimie şi construcţii de maşini) au fost relativ reduse. Începînd cu anul 1989 s-a remarcat însă o creştere a investiţiilor japoneze în Germania constatîndu-se că nivelul de calificare al forţei de muncă este ridicat iar nivelul de pregătire teoretică şi de pregătire a inginerilor este superior multor ţări din Europa. Se observă o schimbare şi în domeniile industriei chimice şi farmaceutice. Astfel, în anul 1989 Japonia a investit în industria farmaceutică germană 476 mil. $, aceasta fiind cea mai mare sumă investită de Japonia în industria chimică europeană. Pe locurile următoare se află Olanda (271 mil. $) şi Belgia (147 mil. %). Investiţiile corespunzătoare în S.U.A. au fost de 3549 mil. $.

Pentru producătorii japonezi, Germania prezintă şi o serie de dezavantaje. Printre acestea se numără: importanţa problemelor ecologice, salarii mari, preţuri de livrare mari, impozite mari, proceduri administrative complicate, inexistenţa limbii engleze ca mijloc de comunicare şi informare. De asemenea Japonia se aşteaptă din partea conducerii federale la o poziţie fermă în ceea ce priveşte măsurile protecţioniste în activitatea de comerţ şi investiţii în cadrul C.E.E.

În ceea ce priveşte investiţiile directe făcute de diverse ţări în Japonia, acestea se ridică, în total la nivelul investiţiilor făcute de Japonia în Marea Britanie. Procentul cel mai mare îl deţine Statele Unite şi anume 7,9 mrd. $ adică 50,5 % din totalul investiţiilor. Ţările europene au investit 3,6 mrd. $, respectiv 23,2 % din total. Principalii investitori din Europa, în ordinea importanţei sînt: Elveţia, Olanda şi Germania. Industria chimică din Japonia este relativ puţin dezvoltată. Din acest motiv au fost încurajate investiţiile străine. Germania, Marea Britanie şi Franţa investesc în special în domeniul chimiei, Olanda în domeniul prelucrării metalelor şi al electrotehnicii.

În Japonia, investitorii străini întîmpină o serie de probleme, printre care: sistemul comercial complicat, problemele legate de concurenţă şi de mecanismul de formare a preţurilor, problemele structurale care apar în momentul în care un partener străin doreşte să pună bazele unei filiale în Japonia, probleme de codificarea personalului , probleme de factură economică şi socială. Partea japoneză preferă în special parteneri tradiţionali cum ar fi Statele Unite. Cei care doresc să facă investiţii în Japonia trebuie să aibă în vedere şi faptul că numărul japonezilor care vor să se adapteze la condiţiile de muncă impuse de investitorii străini, este foarte redus.

Chemische Industrie, nr. 2, 1991, p. 8.

L.P.

Situaţia prelucrării materialelor plastice în Europa de vest

În anul 1989, 17 000 instalaţii din Europa de vest au prelucrat materiale plastice prin formare prin turnare, 1200 prin extrudare folii de polietilenă, 80 prin extrudare folii de polipropilenă, 900 au produs piese prin suflare, 175 au produs diverse piese prin turnare cu sisteme rotative. Din primul grup de 17000 unităţi, 24,3% sînt în Italia, 23,7% în Germania, 12,2% în Marea Britanie, 10,3% în Spania, 10,3% în Franţa, 6,1% în Belgia - Luxemburg şi ţările scandinave.

În 1989 toate instalaţiile de prelucrare a materialelor plastice din Europa de vest au consumat 18,2 t materiale termoplastice standard. În tabelul 4 se prezintă acest consum pe procedee de prelucrare şi sortiment de material termoplastic, în anul 1989 (mii t):

Tabelul 4

Procedeul de prelucrare	PE	PP	PS	PVC	Total
Extrudare folii	4353	553	-	450	5356
Suflare	1188	66	-	448	1702
Formare prin turnare	989	1461	980	188	3628
Alte procedee	1385	1550	711	3924	7571
Total	7916	3630	1710	5010	18257

Plaste und Kautschuk, nr.3, 1991, p.107

L.P.

Situaţia conjuncturală în domeniul produselor din cauciuc în Franţa

Ca măsura de raţionalizare, specialiştii firmei Shell Chemie au decis să închidă instalaţia pentru obţinerea cauciucului E - butadien stirenic din Berre. Acest tip de cauciuc urmează să fie produs în Olanda de firma Shell Nederland. În perioada 1980 - 1985, în Franţa s-a redus producţia de articole din cauciuc de la 1,08 mil. t la 0,9 mil. t. Din 1986 însă s-a înregistrat din nou o creştere în acest domeniu (tabelul 5)

Tabelul 5

EVOLUŢIA PRODUSELOR DIN CAUCIUC SINTETIC ÎN FRANŢA(mii t)

Tipurile	1985	1986	1987	1988	1989
Anvelope	628,0	645,0	655,0	698,0	725,0
Profile tehnice	277,5	275,0	282,0	297,0	312,0
Total	905,5	920,0	937,0	995,0	1037,0

Plaste und Kautschuk, nr. 2, 1991, p. 70

L.P.

Situaţia ambalajelor din materiale plastice în R. F. Germania

În anul 1989, în fosta R. F. Germania consumul de ambalaje din materiale plastice se situa pe locul trei (13,6 % în greut.), după cele din hîrtie - mucava (39,9 %) şi sticlă (28,1 %).

În 1989 s-au produs 1,73 mil.t ambalaje din materiale plastice, în valoare de 10,1 mrd. DM.

Pentru ambalaje se folosesc următoarele tipuri de materiale plastice: polietilenă de densitate joasă 45 %, polietilenă de densitate înaltă 21 %, polistiren 12 %, polipropilenă 10 %, PVC 9 %, alte tipuri de materiale plastice 3 %.

În tabelul 6 se prezintă evoluţia producţiei diferitelor tipuri de ambalaje din materiale plastice în fosta R. F. Germania:

Tabelul 7

Zona geografică	Cauciuc natural			Cauciuc sintetic			Total		
	1990 (mii t)	1994 (mii t)	% an	1990 (mii t)	1994 (mii t)	% an	1990 (mii t)	1994 (mii t)	% an
America de Nord	982	1030	1,0	2601	2820	1,7	3583	3850	1,5
Europa de vest, Africa	1185	1275	1,5	2238	2413	1,6	3423	3688	1,5
Orientul Mijlociu, Asia, Oceania	1812	2075	2,9	1763	2019	2,9	3575	4094	2,7
America Latină	240	278	3,2	505	568	2,5	745	846	2,7
Celelalte ţări	1013	1216	4,0	3506	3890	2,2	4519	5108	2,6
Total mondial	5232	5876	2,5	10613	11710	2,1	15845	17586	2,3

geografice.

Pe termen lung nu se poate realiza o prognoză a cererii de cauciuc ţinînd cont de ritmul de creştere a consumului. Acest lucru este evident dacă se ia în considerare evoluţia în acest domeniu între anii 1950 - 1970. În această perioadă, ritmul de creştere a consumului de cauciuc a fost de 10 %. În aceeaşi perioadă, s-a prevăzut un necesar de cauciuc de 19 mil. t pentru ca în 1973 să se modifice această previziune la 13,5 mil. t, cifră care s-a înregistrat în realitate de abia în 1985.Cauza principală a acestei situaţii este dependenţa consumului de cauciuc de evoluţia industriei de automobile. Peste 60 % din cauciucul produs se

Tabelul 6

PRODUCŢIA DE AMBALAJE DIN MATERIALE PLASTICE ÎN R.F. GERMANIA

Ambalajul	Producţia (mii t)				Producţia (mil. DM)			
	1980	1986	1988	1989	1980	1986	1988	1989
Folii	334,0	431,1	514,8	544,0	1760	1965	2518	2738
Pungi	164,4	184,4	195,8	209,6	182	873	995	1078
Genţi	49,3	59,1	63,8	72,1	201	262	287	329
Saci	145,3	125,7	122,1	121,5	466	421	461	492
Sticle	76,2	93,2	109,6	108,5	510	644	766	805
Butoaie, recipienţi pînă la 250 l	80,2	107,1	112,1	122,5	360	516	564	621
Tuburi	2,0	2,3	2,7	3,2	38	65	76	88
Pahare, cutii, găleţi	161,3	200,2	214,3	224,5	933	1268	1446	1522
Ambalaje din spume	31,3	36,4	41,4	45,3	229	354	411	453
Plăci	75,8	95,0	115,1	132,5	357	494	615	714
Piese de închidere	52,1	77,3	96,5	101,4	420	667	838	920
Recipienţi peste 250 l	27,0	31,5	38,5	43,1	173	873	336	374
Total	1198,9	1443,3	1626,7	1728,2	6240	7802	9313	10134

Datorită proprietăţilor deosebite, foliile se utilizează în multe domenii şi constituie 30 % din tabelul producţiei de ambalaje din materiale plastice. În 1990 producţia acestora în R. F. Germania, a crescut la 550 000 t. Butoaiele, canistrele, containerele pentru depozitare şi transport constituie ≅ 10 %, sticlele ≅ 6 %. Pentru detergenţi şi produse farmaceutice sînt necesare anual în Germania, 30 mrd. sticle din matriale plastice.

Producţia de cutii, boxe şi plăci reprezintă 8 % din totalul ambalajelor de materiale plastice.

Plaste und Kautschuk, nr. 3, 1991, p. 107

L.P.

Consumul şi perspectivele cererii de cauciuc pe plan mondial

În anul 1973 din consumul mondial de cauciuc, 47 % reveneau Statelor Unite dar în 1988 această rată a scăzut la 40 % . De asemenea, în Europa de vest, participarea a scăzut în aceeaşi perioadă, de la 35 % la 30 %. În schimb în Asia şi Oceania s-a remarcat o creştere de la 15 % la 25 %, în America Latină de la 3 % la 5 % iar în ţările cu economie planificată s-a produs un salt important, aceste ţări însumînd în anul 1990, aproximativ 28,5 % din consumul mondial de cauciuc.

În perioada 1990 - 1994, cererea de cauciuc se prevede să crească pe plan mondial, de la 15 845 mii. t. la 17 586 cu un ritm de creştere de 2,3 % pe an. Cererea de cauciuc natural se prevede să crească de la 5 232 mii t la 5 876 mii t în aceeaşi perioadă, cu un ritm de creştere de 2,1 % pe an. În tabelul 7 se prezintă perspectivele cererii de cauciuc pe zone

utilizează la fabricarea anvelopelor, ≅ 20 % pentru diferite articole din cauciuc necesare tot în industria de automobile (500 diverse profile pentru fiecare automobil). În timp, s-au luat o serie de măsuri în vederea pefecţionării anvelopelor şi a reducerii consumului de cauciuc pentru acestea. Atunci, durata de viaţă a unei anvelope a crescut de la 16 000Km la 64 000 Km iar necesarul de cauciuc pentru o anvelopă a scăzut din 1975 pînă în 1985 de la 5,9 la 4,1 kg iar procentul de cauciuc sintetic a scăzut de la 89 la 84 % şi chiar pînă la 83 % la anvelopele de performanţă înaltă (restul procentelor revenind cauciucului natural). O dată cu perfecţionarea tehnologiilor, au fost utilizate din ce în ce mai mult, cauciucurile speciale. În Statele Unite cantitatea de cauciuc necesară pentru un automobnil s-a redus în perioada 1973-1988 de la 68 la 37 kg. Datorită acestei situaţii, în perioada 1973-1983 s-a înregistrat o criză în industria cauciucului. Astfel în R. F. Germania în 1973 lucrau în acest domeniu 17 000 salariaţi iar în 1983 numai 80 000. Prin perfecţionarea automobilelor, cauciucurile tradiţionale nu mai puteau face faţă necesităţii. Astfel modificările din construcţia automobilelor implică corectarea temperaturii la motor, astfel încît este necesar ca, pentru fabricarea anumitor componente, să se întrebuinţeze cauciucuri speciale, rezistente la solicitări termice. De asemenea, uleiurile pentru motoare conţin, în prezent, aditivi cu efect antioxidant (datorită temperaturilor înalte). Aceşti aditivi distrug cauciucurile clasice, de aceea, şi în acest caz sînt utilizaţi elastomeri şi materiale cu compoziţie specială.

Kunstoffe, 80, nr. 10, 1991, p. 1204

L.P.

Recuperarea deşeurilor din instalaţiile de folii de PVC şi a ambalajelor uzate din PVC

Firma Hoechst AG a comandat firmei Thyssen Henschel o linie modernă de reciclare pentru PVC destinată instalaţiei productive din Gendorf/Bayern unde se produc folii din PVC. Astfel, firma Hoechst are posibilitatea de a prelucra deşeurile care rezultă din fabricaţia de folii din PVC. Hoechst este prima firmă pe plan mondial care are posibilitatea de a prelucra şi ambalajele uzate din PVC, obţinînd folii din acestea pentru produse nealimentare şi pentru scopuri tehnice.

Instalaţia va avea o capacitate de 4 000 t/an şi va intra în funcţiune la jumătatea anului 1992. Investiţiile necesare sînt de 5,5 mil. DM.

Plastverarbeiter, 42, nr. 10, 1991, p.16

L. P.

Regenerarea cauciucului uzat

Încercările de revalorificare a cauciucului uzat datează de la începutul prelucrării cauciucului. Pe atunci produsele erau fabricate din cauciuc natural, folosindu-se cantităţi reduse de material de umplutură.

Primul brevet de regenerare a cauciucului s-a înregistrat în 1858 şi aparţine lui Hall. Prin tratare cu abur, cauciucul era plastifiat şi putea fi refolosit. În 1882, Mitchell a dezvoltat procedeul pe bază de acid iar în 1889, Marks a dezvoltat procedeul pe bază de alcalii pentru separarea bumbacului folosit ca material de umplutură. Datorită dezvoltării industriei de autovehicule, a crescut şi numărul anvelopelor. În 1935 numai în S.U.A. s-au produs 50 mil. anvelope pentru automobile iar în prezent se produc peste 500 mil. anvelope.

În R.F.Germania s-au produs în anul 1989, 14 mil. anvelope pentru automobile şi 5,5 mil. anvelope pentru autocamioane. Cantitativ, aceasta înseamnă 900 mii t, la aceasta adăugîndu-se încă 400 mii t articole tehnice din cauciuc. Toate produsele uzate din cauciuc urmează a fi depozitate sau revalorificate, conform spaţiului disponibil şi a legilor referitoare la protecţia mediului. În S.U.A. majoritatea produselor uzate din cauciuc, sînt depozitate dar în Japonia, majoritatea sînt revalorificate (tabelul 1).

Pînă în 1960, din întreaga cantitate de cauciuc uzat, se regenera 20-30%. Cea mai mare parte a materialului regenerat se folosea la producerea carcaselor pentru anvelopele diagonale care sînt alcătuite din mai multe straturi de material cu poziţii diferite. Datorită modernizării tehnologiei, respectiv datorită trecerii de la anvelope diagonale armate cu materiale textile, la anvelope armate cu oţel, au intervenit modificări în revalorificare.

Tabelul 1
PRODUSE UZATE DIN CAUCIUC (%)

Depozitare sau revalorificare	Statele Unite	Japonia	Germania
Depozitare	75	11	30
Industria cimentului , ardere	7	35	37
Refolosire pentru acelaşi tip de produs	12	15	22
Regenerare, făină de cauciuc	2	22	11
Export	4	17	-

Tabelul 2

Conţinutul	Anvelope de automobil (cu reţea de oţel)	Cărbune
Carbon	26,4	52
Hidrocarburi	59,0	33
Umiditate	2,7	8
Cenuşă	2,8	7
Sîrmă	9,0	-
Clor	< 0,1 %	pînă la 1 %
Sulf	1 – 2 %	1 – 3 %
Zinc	2,5 %	0,02 %
Valoare calorică	31 %	27

Cantităţile de făină de cauciuc şi de materiale regenerate pentru anvelope şi produse tehnice, s-au redus simţitor. Aceasta se datorează, în primul rînd, faptului că anvelopele moderne trebuie să facă faţă unor solicitări mult mai mari, viteza cu care rezultă fiind mereu mai mare şi în al doilea rînd, datorită faptului că interesul pentru materialul regenerat a scăzut, deoarece materia primă putea fi cumpărată la preţuri relativ reduse, din ţările Europei de est (cauciuc/negru de fum).

Numărul instalaţiilor care regenerează cauciucul a fost redus şi mai mult odată cu apariţia legilor privind protecţia mediului înconjurător. În ultimii zece ani însă au fost cercetate mai intens posibilităţile de prelucrare a deşeurilor. Principalele modalităţi de valorificare cercetate sînt următoarele:

● *Revalorificarea*

A. Refacerea formei anvelopei:

a) anvelope de autoturism: - 15% din anvelopă se reşapează (cu 10 ani în urmă -25%);

b) anvelope de camion: 50% din totalul anvelopelor se reşapează de 2-3 ori, rezultînd o durată de viaţă de 500 000 km;

c) anvelope de avion: se reşapează de ≅ 20 ori.

B. Fixarea terenului, combaterea eroziunii

● *Prelucrarea mecanică.*

A. Sub formă de granule

B. Sub formă de făină (< 1 mm)

● *Tratarea termică, descompunerea chimică a reţelei, respectiv depolimerizarea (la temperaturi mai înalte)*

A. Obţinerea de material regenerat;

B. Piroliza, pentru separarea părţilor metalice, a negrului de fum şi a hidrocarburilor.

● *Ardere*

A. Industria cimentului

B. Arderea gunoaielor

O alternativă rentabilă în ceea ce priveşte depozitarea materialului uzat, o reprezintă arderea acestuia în instalaţii corespunzătoare. Reziduurile de cauciuc se aseamănă cu cărbunele în ceea ce priveşte structura, conţinutul de sulf şi valoarea calorică (tabelul 2).

În prezent nu se revalorifică articolele tehnice uzate, din cauciuc, operaţiunea fiind costisitoare. Este de preferat ca materialele să fie reciclate pe categorii, după cum urmează:

● *Amestecuri de cauciucuri nevulcanizate*

Reprelucrarea deşeurilor provenite din prelucrarea cauciucului este rentabilă numai în cazul în care firma, care fabrică produse din cauciuc, dispune şi de instalaţii de reciclare. Se pot obţine astfel produse corespunzătoare din punct de vedere calitativ şi din materialul reciclat (ex. feţe pentru saltele de plajă, obţinute din granule de cauciuc).

● *Cauciucurile vulcanizate*

Acestea trebuie devulcanizate înainte de a fi reprelucrate. Există două metode de pregătire a deşeurilor şi anume: mărunţirea la cald şi mărunţirea la rece.

1. Mărunţirea la cald. Reziduurile de diverse forme şi mărimi, de exemplu: piese ştanţate, resturi de piese extrudate, bucăţi de anvelope, sînt mărunţite în granulatoare sau mori şi se separă de corpuri străine (fibre, sîrmă, pietre). Granulele prezintă dimensiuni între 1 şi 6 mm. Acestea sînt mărunţite în mori cu roţi dinţate, fiind necesară o cantitate mare de energie (≅ 50 KWh pentru 100 kg), pentru a se ajunge la dimensiunea între 0,5 şi 1 mm. Dacă mărunţirea se efectuează în agregate cu tamburi, temperaturile sînt mai reduse, menţinîndu-se în limita < 100°C. Prin automatizare, introducerea de site intermediare pentru sortarea materialului în funcţie de dimensiunile cerute, acest procedeu se poate aplica, fiind rentabil.

2. Mărunţirea la rece. Prin răcirea elastomerului pînă la temperatura de vitrifiere (30-80°C, în funcţie de polimer) energia necesară pentru mărunţire se reduce. Datorită cantităţii mai reduse de energie şi datorită atmosferei inerte (azot) nu se mai înregistrează solicitarea termică şi oxidativă. Astfel, cu cheltuieli rezonabile se obţin pulberi de cauciuc, cu particule avînd dimensiunile între 100 şi 400 μm. În prezent se pun la punct procedee care implică un consum mai redus de azot. Experienţele efectuate cu granule de EPDM (granule cu dimensiunea ≅ 1mm), după ce au fost măcinate, au dus la următoarele rezultate:

- capacitatea specifică a morii: 10 kWh/100 kg;
- consumul de azot: 1kg N_2/kg cauciuc;
- rest din sitare: 13% < 250 μm, 50% < 125 μm, 70% < 90 μm.

Pulberea de cauciuc modifică proprietăţile matricei cu atît mai puţin cu cît pulberile sînt mai fine, însă cu cît pulberile sînt mai fine cu atît costurile de producţie sînt mai mari.

Utilizarea cauciucului regenerat

I. Granule din cauciuc regenerat

Granulele se sortează în funcţie de mărime şi domeniile de utilizare. Domeniile importante de utilizare sînt: pardoseli pentru terenurile de sport şi plăci pentru amortizoare. Pentru terenurile de sport stratul activ se fabrică de obicei din granule de EPDM colorate (granule între 2 şi 4 mm), care sînt amestecate cu poliuretan pentru ca să rezulte un strat destul de poros pentru a rezista la ploaie.

Pentru folosirea plăcilor pentru amortizarea sunetului se folosesc granule de dimensiuni mari în amestec cu poliuretan. Adăugîndu-se cretă şi sulfat de bariu se măreşte densitatea materialului. Din acest amestec se pot realiza şi materiale pentru echipamente de protecţie împotriva vibraţiilor. Pentru această utilizare sînt adecvate granule de dimensiuni între 1 şi 6 mm.

II. Pulbere din cauciuc.

Prin adăugarea pulberii de cauciuc la bitum creşte elasticitatea şi rezistenţa la temperaturi scăzute. În afară de aceste calităţi, un pavaj care conţine şi elastomer mai prezintă şi următoarele avantaje: diminuarea zgomotului, scurgerea rapidă a apei, rezistenţă mai bună.

Statele Unite, Franţa, Austria şi Belgia folosesc amestec asfalt-cauciuc pe o suprafaţă de 20 mil. m^2 (S.U.A.) pînă la 1,4 mil. (Belgia). În Germania aceste amestecuri nu s-au putut impune.

O altă utilizare a pulberii de cauciuc este în amestec cu materialele termoplastice. Astfel se îmbunătăţesc calităţile elastice şi se reduce coeficientul de deformare al acestora. De exemplu, într-o matrice de polietilenă sau polipropilenă se poate introduce pulbere de cauciuc EPDM. Produsele obţinute prezintă proprietăţile unui elastomer termoplastic.

Plastverarbeiter, 42, nr. 10, 1991, p. 16

L. P.

Polistirenul în concurenţă cu hîrtia

În urma cercetărilor recente s-a ajuns la concluzia că pentru fabricarea paharelor (cupelor) este preferat polistirenul faţă de hîrtia impregnată. La Universitatea din Victoria, British Columbia, S.U.A., s-a efectuat un studiu comparativ şi s-a demonstrat că în fabricarea paharelor din polistiren se utilizează o cantitate mai mică de materii prime. Pentru producerea unui pahar este necesară de şase ori mai multă celuloză din lemn faţă de polistiren şi se consumă de 12 ori mai mult abur, de 36 ori mai multă electricitate, de două ori mai multă apă de răcire şi rezultă de 580 ori mai multă apă reziduală. În plus, paharele din hîrtie conţin răşini de impregnare care le fac imposibil de recuperat, în timp ce cele din polistiren pot fi reutilizate ca ghivece de flori sau pentru răsaduri.

Hydr. Process, nr. 5, 1991, p. 37

L.P.

Recomandări pentru prelucrarea clorului în circuite închise

Efectul clorului asupra mediului înconjurător reprezintă o problemă ce se află în centrul atenţiei specialiştilor de la "Europchlor" care au pus problema condiţiilor de producere, transport şi folosire a clorului. Sînt recomandate tehnologii prin care să se diminueze poluarea mediului înconjurător şi anume circuite închise de prelucrare a clorului în care clorul este reintrodus, sub diverse forme, în procesul de producţie.

Un exemplu în ceea ce priveşte sistemul închis de prelucrare, îl reprezintă firma "BASF Anvers NV". Specialiştii acestei firme au instalat un cuptor de ardere cu o capacitate de 6 000 t/an. Clorul rezultat din fabricarea clorurii de vinil este recirculat şi introdus din nou în proces. În producerea clorurii de vinil se obţin şi produse secundare în proporţie de 30-40%, cu conţinut diferit de clor. La începutul anilor '80 specialiştii firmei au pus la punct un procedeu de ardere a reziduurilor de hidrocarburi clorurate la o presiune de 8 bari. Utilizînd oxigen pur în loc de aer, creşte temperatura de ardere şi perioada de retenţie. Temperatura flăcării este de 2 500°C, iar perioada de retenţie 40—60 secunde adică de ≅ 10 ori mai lungă decît aceea care se înregistrează în cazul unui cuptor normal, cu tuburi rotative. Aceasta conduce la un randament ridicat la transformarea hidrocarburilor clorurate în CO_2, acid clorhidric şi apă. În această instalaţie de ardere s-au efectuat şi încercări de ardere şi a altor amestecuri reziduale. Ca exemplu sînt date reziduurile de diclorpropan/butan şi amestecuri PCB. Reziduurile de diclorbutan ard constant dacă sînt amestecate cu reziduuri de clorură de vinil (10-15%). Pe baza experienţelor acumulate, specialiştii firmei BASF au pus la punct un procedeu de descompunere a amestecurilor de hidrocarburi clorurate. Una din concluziile la care s-a ajuns este următoarea: structura elementară a amestecurilor reziduale poate fi diferită fără a fi afectat principiul de ardere prin care se obţine CO_2, HCl şi H_2O. Teoretic, raportul atomic hidrogen/clor se poate reduce chiar la H/Cl=1 fără creşterea nepermisă a conţinutului de clor din gazul rezidual. În afară de raportul H/Cl, un rol important îl are şi compoziţia specifică a produsului. Se poate arde, de exemplu şi un amestec cu un raport H/Cl de 1,3 amestec compus din clorură de vinil reziduală şi hidrocarburi clorurate alcătuite în principal din $CHCl_3$ şi CCl_4, fără a se forma funingine. Concentraţia clorului în gazul rezidual creşte însă pînă la 1-2% în volum.

La secţia de oxiclorurare a firmei BASF, Anvers, unde de cîţiva ani, se prelucrează (prin ardere) gazul rezidual ce conţine HCl, cantitatea de HCl obţinută prin aredere este de 10-20% din totalul cantităţii necesare în proces. Cantitatea de clor realizată (din ardere) este de 0,2-0,4%. Dacă controlul şi reglarea la nivelul stratului de catalizator se fac corespunzător nu se înregistrează efecte negative nici la prelucrarea unor cantităţi mai mari de clor prin oxiclorurare. Procedeul pus la punct de această firmă nu implică evacuarea clorului în atmosferă. Tot gazul rezultat din ardere este prelucrat în instalaţia de oxiclorurare şi în instalaţiile de prelucrare a gazelor reziduale iar produsele sînt recirculate în procesul de obţinere a clorurii de vinil. În diverse faze ale procesului există o legătură strînsă între faza organică condensată (condensarea dicloretanului neprelucrat) şi faza de gaz inert. Eventualele componente nocive cum ar fi PCDD (policlordibenzodioxine), PCDF (policlordibenzofurani), PCB sau alte substanţe clorurate cu punct de fierbere înalt sînt spălate în faza dicloretanică (dacă sînt prezente în concentraţii mici în gazul de ardere). După distilarea acestei faze, componentele "grele" ajung la reziduurile de clorură de vinil.

În instalaţia firmei BASF, Anvers, la 1 tonă amestec de hidrocarburi clorurate se formează 0,075 mg dioxine, 0,55 mg furani, 0,25 mg PCB. La 1 tonă reziduuri de clorură de vinil se consumă 0,93 t oxigen, 75 kWh energie electrică (fără instalaţia de răcire), 90 t apă de răcire. Se obţin 0,60 t clor (ca gaz din HCl),

0,055 t clor ca acid clorhidric şi 4,4 t abur (10 bari). Capacităţile instalaţiilor de ardere sub presiune sînt insuficiente (5 000 t/an). Cînd va fi gata cel de al doilea cuptor, firma BASF, Anvers, va putea arde 12 000 t/an hidrocarburi clorurate. Această firmă îşi propune să prelucreze şi reziduuri de acest fel, de la terţi.

Chemische Industrie, nr 3, 1991, p. 23.

L. P.

Refolosirea ambalajelor din industria chimică

A fost aprobat proiectul pentru o instalaţie pilot pentru pregătirea sau prelucrarea recipienţilor (folosiţi ca ambalaj) din industria chimică. Pentru punerea în aplicare a acestui proiect şi pentru construirea instalaţiei necesare, au fost puse la dispoziţie 17 mil DM. Urmează ca instalaţia să fie construită pe un teren aparţinînd firmei Hoechst AG, la fabrica Ruhrchemie din Oberhausen, pînă în anul 1993. Industria chimică din Germania foloseşte 650 mii pînă la 700 mii t/an astfel de ambalaje. Din această cantitate 45% se refolosesc în această ţară.

În acest proiect se prevede ca toţi recipienţii cu o capacitate de peste 120 l să fie refolosiţi, după ce au fost curăţaţi şi reparaţi. Recipienţii mai mici, de 120 l se vor curăţa cu apă şi solvenţi organici şi se vor mărunţi şi reprelucra.

Chemische Rundschau, nr. 37, 11 sept 1991

L. P.

Obţinerea energiei electrice din energie solară în Elveţia

La expoziţia Ineltec desfăşurată în 1991, s-au putut observa noutăţi din domeniul fotovoltaicii. Firma Günther Solar AG a prezentat o faţadă solară din celule cristaline de siliciu şi o instalaţie de obţinere a hidrogenului. Elveţia este de asemenea implicată în producerea generatorului solar cu peliculă fină, din a doua generaţie, pus la punct de specialiştii firmei Zimmer Solar. Directorul serviciului federal pentru energie a accentuat că fotovoltaica reprezintă un domeniu al tehnologiei de vîrf. Conform programului energtic 2000, Elveţia îşi propune ca 0,5% din consumul de energie să se asigure din energii noi. Un rol important îl va juca fotovoltaica. Elveţia va ocupa un loc important în acest domeniu. În 1991 în Elveţia existau deja 300 de reţele cu capacităţi între 1,5-3,0 kW. În viitor se preconizează construirea celei mai mari instalaţii de energie solară din Europa, instalaţia avînd o capacitate de 560 kW şi va fi amplasată pe Mont Soleil, situată la St. Imer, în cantonul Berna. În 1990 existau deja în Elveţia colectori cu o suprafaţă de 410 000 m^2 pentru a se asigura apă caldă, încălzire şi totodată pentru uscarea fînului. Conform declaraţiei unei oficialităţi din Elveţia, există în prezent mîna de lucru cît şi inteligenţă, pentru a se dezvolta acest domeniu. În 1989 investiţiile făcute de stat în acest sector, al valorificării energiei solare, s-au ridicat la 27 mil. franci elveţieni, adică 16% din investiţiile totale făcute de stat. În 1991, investiţiile în acest domeniu, s-au ridicat la 35 mil. franci elveţieni. Din acest total, 11 mil. franci sînt destinate construirii de instalaţii pilot şi experimentale. Pentru a se valorifica energia solară sînt necesare investiţii mari, iar din total, aproximativ 50% vor fi destinate producerii de celule solare, 20% vor fi destinate construirii instalaţiilor şi 20% pentru punerea la punct a componentelor electrice (regulatoare cu schimbător şi cablaje). Restul de 10% vor fi destinate planificării şi proiectării. Cheltuielile mari vor fi acoperite de preţul avantajos al energiei. Astfel, 1 kW realizat prin fotovoltaică costă 15-20 mii franci elveţieni. Dacă acesta se realizează prin energie atomică, costul se ridică la 5 000 franci. Aceeaşi cantitate de energie însă realizată în centralele cu energie combinată, costă numai 1800 franci.

Chemische Rundschau, nr. 37, 11 sept. 1991, p. 9

L. P.

Revalorificarea deşeurilor de materiale plastice în Germania

Datorită sortimentului larg de materiale plastice şi datorită combinării lor cu alte materiale, există o serie de probleme la revalorificare. Datorită acestui fapt nu există pînă în prezent instalaţii industriale de revalorificare, dar există o serie de metode care sînt verificate experimental. Ţinînd seama de normele legale în vigoare, se caută o impulsionare a industriei şi obligarea acesteia de a găsi soluţii corespunzătoare. Normele legale din Germania prevăd ca pînă la 1 iulie 1995 să fie valorificate anual 64% (în greutate) materiale plastice care vor servi ca ambalaje. Aceasta înseamnă că din totalul de 1,3 mil. t materiale plastice conţinute în materialul uzat, vor fi prelucrate anual ≅ 800 mii t.

Pînă în prezent s-au valorificat 2 mil. t deşeuri de materiale plastice din industrie şi 30 mil. t provenite din resturi de uz casnic (gunoaie). Din aceste cantităţi, 1/3 au fost arse şi 2/3 au fost depozitate. În prezent există o serie de firme care au început să se ocupe de revalorificarea acestor deşeuri. Astfel, în 1991 s-au revalorificat ambalajele uzate din Styropor.

Chemische Rundschau, nr. 37, 11 sept. 1991, p. 11

L. P.

Schimbarea structurii sortimentale în industria cauciucului

Începînd cu anul 1988 numărul tipurilor de cauciuc sintetic a crescut. Sortimentele clasice vor fi înlocuite treptat cu cauciucuri speciale care să corespundă noilor cerinţe.

Cauciucul nitrilic este unul dintre principalele tipuri de cauciuc tradiţional, rezistent la ulei, carburanţi, solicitări termice şi uzură prin frecare. Este încă utilizat în multe domenii, chiar şi în industria de automobile. Există însă şi domenii în care acest sortiment nu mai corespunde în prezent. Este vroba de piesele pentru anumite tipuri de motoare pentru autovehicule şi anume pentru cele care dezvoltă temperaturi de peste 150°C, cauciucul nitrilic rezistînd la temperaturi pînă la 120-130°C. Deasemenea nu mai corespunde nici pentru motoarele capsulate, datorită faptului că nu rezistă, suficient de bine, la ozon.

Cauciucul nitrilic hidrogenat, care nu prezintă legături duble, este mult mai rezistent la căldură, substanţe chimice şi ozon decît cauciucul nitrilic. Cauciucul nitrilic, parţial hidrogenat este mai puţin rezistent la căldură, la substanţe chimice şi ozon decît cauciucul nitrilic hidrogenat dar dacă este reticulat cu sulf, prezintă proprietăţi dinamice mult mai bune decît cauciucul nitrilic. Este indicat pentru curele de antrenare.. Din punct de vedere al proprietăţilor şi preţului, cauciucul nitrilic hidrogenat se situează între cauciucul butadien nitrilic şi elastomerii fluoruraţi.

Cauciucul acrilic (*ACM*). Cu ani în urmă, cauciucul butadien nitrilic a fost înlocuit cu ACM datorită faptului că acesta din urmă prezintă o rezistenţă mai mare la solicitări termice şi la aditivii utilizaţi în uleiuri minerale. În ultimii ani însă ACM este înlocuit într-o măsură din ce în ce mai mare, cu elastomerii fluoruraţi. Cauciucul acrilic are totuşi bune perspective în producerea tuburilor din sistemele de răcire a uleiului, folosite pentru a împiedica dizolvarea temperaturilor excesive, la nivelul motorului autovehicolului.

Cauciucul epiclorhidrinic este utilizat din ce în ce mai mult în sectorul producător de tubulatură pentru autovehicule, fiind mai rezistent decît cauciucul butadien nitrilic la carburanţi şi la solicitări termice. Cu cîţiva ani în urmă, exista un număr relativ mare de producători de cauciuc epiclorhidric. În prezent se înregistrează tendinţe de monopolizare a acestui sortiment, fiind oferit numai de firmele Nippon Zeon şi Osako Soda.

Cauciucuri fluorurate. Aceste tipuri de elastomeri au cea mai mare rezistenţă la solicitări termice şi sînt, în general, cei mai rezistenţi, dintre toate tipurile de elastomeri, dar au un preţ de cost foarte mare. Se pune accentul în mod deosebit pe tipurile a căror structură se compune în special din fluorură de viniliden, tetrafluoretilenă, hidropentafluorpropilenă şi fluormetilvinileter. Recent au fost puşi la punct şi copolimeri formaţi din propilenă şi tetrafluoretilenă, polifluoralcoxifosfaţi şi cauciuc fluorosiliconic. Aceste tipuri vor fi cerute, din ce în ce mai mult, în construcţia de nave de zbor terestru şi cosmic şi în măsură mai mică, în construcţia de automobile. Tipurile clasice conţin 68% fluor, noile tipuri conţin 72% fluor, fiind mai rezistente la alcooli şi putînd fi, mai uşor, reticulaţi cu componente peroxidice. Din 1985, capacităţile instalaţiilor de elastomeri fluoruraţi s-au extins, ajungînd în prezent, pe plan mondial, la 12 500 t/an (S.U.A. 36%, Europa de vest 52%, Japonia 12%). Aceste capacităţi depăşesc însă mult nivelul consumului . Se apreciază că în anii ' 90, instalaţiile vor fi exploatate la jumătatea capacităţii nominale. Elastomerii polifluoralcoxifosfatici (PNF) (900 DM/kg - în 1990) sînt întrebuinţaţi, deocamdată numai în industria automobilelor, fiind foarte rezistenţi la temperaturi scăzute. Tot atît de scump este şi cauciucul fluorosiliconic. Cei mai scumpi elastomeri fluoruraţi sînt cei pe bază de tetrafluoretilenă şi perfluormetilvinileter (24 000 DM/kg) care însă sînt elastomerii cei mai rezistenţi la solicitări termice . Datorită preţurilor mari, sînt utilizaţi numai în domenii speciale.

Cauciucul policloroprenic este cauciucul tradiţional utilizat pentru piese de protecţie şi profile pentru autovehicule, protecţia cablurilor şi a suprafeţelor de aerisire. Acest produs a început să fie înlocuit, tot mai mult, cu produse mai rezistente, respectiv cu cauciucuri care nu conţin halogeni ca de exemplu: etilen-propilenice, copolimeri etilen-acetat de vinil, copolimeri etilen-acrilici cît şi cu cauciucuri siliconice.

Cauciucuri etilen propilenice (EPM şi EPDM) şi organosiloxani polifuncţionali (SEP). Cauciucurile etilen propilenice sînt de obicei copolimeri etilen - propilenici fără legături duble (EPM care poate fi reticulat cu peroxizi) sau terpolimeri, cu o componentă dienică (EPDM care poate fi reticulată cu sulf).

Datorită proprietăţilor pe care le prezintă, respectiv rezistenţă la deformare prin presiune şi prin solicitări termice aceştia sînt utilizaţi în industria producătoare de automobile (profile pentru uşi, parbrize, portbagaje) şi în construcţii în special la realizarea profilelor pentru faţade.

Au fost puse la punct tipuri de cauciuc EPM respectiv EPDM care conţin organoxiloxanipolifuncţionali (SEP), utilizate ca elastomeri foarte rezistenţi la solicitări termice şi la uzură. Cauciucul EPDM poate fi reticulat la temperatura mediului, într-un mediu umed, cu silani speciali. Acest produs este interesant în ceea ce priveşte autovulcanizarea izolaţiilor pentru cabluri.

Copolimeri etilen-vinilacetat şi etilen-acrilat. Datorită faptului că este nevoie de izolaţii pentru cabluri şi de mantale de protecţie din materiale care nu conţin compuşi halogenaţi, sînt utilizaţi în măsură tot mai mare polimeri cu indici înalţi de oxigen, care au o comporatre bună la ardere, datorită faptului că nu se formează cantităţi mari de fum şi nici substanţe toxice. Astfel a fost produs un nou tip de cauciuc (EVM) cu 80% acetat de vinii.

Polietilenă clorurată şi clorosulfonată. Aceşti elastomeri sînt utilizaţi la fabricarea cablurilor pentru vapoare. Nu există însă perspective în ceea ce priveşte modificarea acestora.

Cauciuc siliconic. Acest sortiment este întrebuinţat foarte rar datorită faptului că este puţin rezistent. În prezent s-a pus la punct o nouă tehnologie şi anume formarea siliconului lichid din două componenete. Prin această tehnologie este posibilă prelucrarea simplă şi rapidă, existînd posibilitatea reticulării (prin adiţie). De asemenea, se măreşte şi intervalul de temperatură, în limitele căruia acest tip de cauciuc poate fi utilizat. Din cauciuc siliconic se pot realiza diverse piese prin formare prin turnare.

Kunstoffe, 80, nr. 10, 1991, p. 1204

L. P.

Utilizări ale tehnopolimerilor

Principalele domenii în care sînt utilizaţi tehnopolimerii sînt: industria automobilelor, articole de uz casnic, produse electrice şi electronice, aparatură de birou şi computere.

Printre tehnopolimerii clasici pot fi menţionate următoarele materiale:

● *polipropilena* care este utilizată tot mai mult în realizarea produselor de uz casnic, ambalaje şi mobilier, înlocuind acrilonitril butadien stirenul (ABS), poliamida şi policarbonaţii;

● *policarbonaţii* - consumul acestora va creşte deoarece au un domeniu larg de utilizări, în special în construcţii, industria de automobile şi pentru fabricarea corpurilor de iluminat;

● *polifenilen oxidul (PPO) în amestec cu poliamidă* - consumul va creşte datorită proprietăţilor fizice deosebite pe care le are;

● *poliamidele* - sînt tehnopolimeri tradiţionali. Se prevede ca cererea de poliamidă 6.6 să fie mai mare decît de poliamidă 6. Poliamida 6.6 se foloseşte în proporţie de 60% în industria automobilelor şi în industria de componentete electrice;

● *polibutilentereftalatul (PBT) şi polietilentereftalatul (PET)* - sînt utilizate în industria de automobile şi în industria electronică - electrotehnică. PET are proprietăţi mai bune decît PBT şi este mai ieftin dar este mai greu de fabricat decît PBT.

În grupa tehnopolimerilor cu proprietăţi deosebite fac parte: polifenilen sulfura (PPS), polisulfona, polietersulfona, polieteramida, poliacrilatul, polieteretercetona, polietercetona, polimerii lichizi/cristalini şi poliamidimida. La această grupă de materiale, cererea este foarte redusă deoarece aceşti polimeri sînt foarte scumpi. Aceştia rezistă mult timp la temperaturi de peste 200°C, pot fi prelucraţi uşor, sînt rezistenţi la solicitări şi sînt transparenţi. Se folosesc în industria de autovehicule, în industria componentelor electrice şi electronice, în construcţia de nave pentru zboruri terestre şi cosmice, în medicină şi în diferite alte sectoare. Numai pe piaţa europeană consumul acestora a fost, în 1989, de peste 5 000 t în valoare de 160 mil. DM şi se prevede să se ajungă cererea la peste 9000 t pînă în 1994.

O altă grupă importantă de tehnopolimeri sînt *materialele compozite cu rezistenţă înaltă.*

Industria aeronautică este piaţa principală de desfacere a acestor materiale. În industria automobilelor nu sînt încă utilizate fiind încă foarte costisitoare. Se prevede însă utilizarea acestora în fabricarea de suspensii, frîne, cuplaje pentru automobile. În anul 1989 repartiţia consumului de materiale compozite era următoarea în Europa de vest: armate cu fibre carton 59%, cu fibre de sticlă 21% cu fibre aramidice 17%, alte tipuri 3%. În ultimii ani s-a realizat o serie de materiale noi, în cantităţi reduse. Printre acestea sînt polimerii lichizi cristalini (PLC), poliimidele (PI), polieterimidele (PEI).

Polimerii lichizi cristalini sînt utilizaţi în combinaţie cu răşini, la producerea componentelor pentru aeronave militare, avînd rezistenţă mare la temperaturi înalte.Temperaturile la care trebuie să reziste materialul utilizat, depăşesc 200°C pentru avioane militare, 300°C pentru motoare cu reacţie şi 600°C pentru nave spaţiale şi rachete.

Tendinţa generală în ceea ce priveşte tehnopolimerii este ca atît producătorii cît şi beneficiarii să pună la punct strategii corespunzătoare de recuperare a materialelor refolosibile.

Chemische Industrie, nr. 3, 1991, p. 3

L. P.

DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ

Adsorbţia amestecurilor alcool-apă pe suprafeţe hidrofile şi hidrofobe III. Rezultate pentru sisteme 1-butanol-apă. Au fost studiate structura şi proprietăţile adsorbante ale cărbunelui activ nepolar şi vermiculitului hidrofob modificat cu cationi de dodecilamoniu şi dodecildiamoniu, în amestecuri 1-butanol-apă. S-au determinat izotermele de adsorbţie în exces rezultînd că acele cantităţi în exces ale *i*-butanolului au fost pozitive atît pentru cărbunele activ nepolar utilizat ca suprafaţă de referinţă, cît şi pentru vermiculit complexat. Funcţiile termodinamice de exces (energia liberă, entalpia) au fost calculate pentru procesul de dezlocuire utilizînd datele din izotermele de adsorbţie în exces şi microcalorimetrie. Rezultatele calculate din datele difracţiei cu raze X, arată că lanţurile alchil sînt aşezate pe suprafaţa silicatului în probele cu vermiculit uscat, însă se înclină la aproximativ 65° faţă de suprafaţa solidă, în amestecurile lichide.
Straturile de silicat din sistemul vermiculit-dodecilamoniu se pot deplasa unul faţă de altul, treptat, datorită adsorbţiei interlamelare a 1-butanolului, dar această deplasare este îngreunată în organocomplexul dodecildiamoniu.
REGDAN J. şi MARASI T., Magyar Kémiai Folyóirat, nr.7, 1991, p.282

S.C

Polipirolul ca suport pentru materiale utilizate în cataliza electrochimică. Pirolul suferă o reacţie de polimerizare oxidativă din soluţia sa în acetonitril, pe un anod metalic, cu formarea unui strat de culoare închisă care aderă puternic la suprafaţa metalului. Acest procedeu simplu de electropolimerizare oferă, în cazul utilizării de monomeri pirolici cu centri redox legaţi covalent, o metodă pentru fixarea acestor centri pe un electrod. Metoda permite obţinerea unei game largi de electrozi modificaţi, cercetările actuale avînd ca scop realizarea de electrozi pe care să existe un centru catalitic care să poată fi activat prin plasarea electrodului la potenţialul redox necesar. Polimerizarea oxidativă a monomerilor pirolici, cu o gamă largă de substituenţi la atomul de azot, a condus la obţinerea de filme stabile pe electrozi. Substituenţii cu centri redox pot varia ca mărime şi proprietăţi de la grupe organice mici la complecşi metalici voluminoşi. Centrii redox pot fi activi atît la potenţiale pozitive, cît şi negative. S-au obţinut catalizatori pentru oxidarea alcoolilor şi pentru activarea oxigenului molecular. Peliculele de polipirol cu centri activi încărcaţi pozitiv, plasaţi pe astfel de substituenţi s-au utilizat pentru a imobiliza ionii rutenat, utili drept catalizatori electrochimici pentru oxidarea alcoolilor. În stadiul actual al cercetărilor, s-au putut genera reacţii numai la scară foarte redusă, dar principiul a fost demonstrat.
CURRAN D. ş.a.; Chem.Soc. Reviews, 20, nr.3, 1991, p.391.

C.M.

Studiul prin analiza combinată prin reducere controlată termic-desorbţie controlată termic a catalizatorilor de platină depusă pe suport. S-a utilizat o metodă combinată de analiză prin reducere controlată termic, urmată de desorbţie controlată termic, pentru a caracteriza catalizatorii de platină depusă pe suport (Pt/SiO_2, Pt/Al_2O_3, Pt/ZrO_2, şi Pt/TiO_2) ca şi pentru a aprecia valabilitatea curbelor aparente de reducere controlată termic. În experimentele succesive de hidrogenare-desorbţie controlate termic, după răcire în absenţa hidrogenului de la 450°C pînă la temperatura camerei, maximul de desorbţie a hidrogenului a fost observat numai pentru proba de Pt/TiO_2, indicînd faptul că speciile de hidrogen au fost reţinute pe proba de Pt/TiO_2, în timp ce nici o specie a hidrogenului nu a fost reţinută pe celelalte probe, după reducerea controlată termic la 450°C. Atît pentru probele de Pt/Al_2O_3, cît şi pentru cele de Pt/TiO_2 pare să continue un fenomen de răspîndire a hidrogenului, care determină, pentru Pt/TiO_2 o supraestimare a valorii raportului H_2 consumat/Pt, determinate prin intermediul curbei aparente de reducere controlată termic. Pentru probele de Pt/SiO_2 şi Pt/ZrO_2, forma curbelor aparente de reducere controlată termic s-a datorat, în special, unei reduceri a oxizilor de platină depuşi pe suport. Desorbţia hidrogenului împrăştiat pare să joace un rol important în generarea stărilor carcaterizate printr-o interacţie puternică metal-suport.
EBITANI K. şi HATTORI H., Bull.Chem.Soc.Jpn, 64, nr.8, 1991, p.2422.

C.M.

Obţinerea şi proprietăţiie catalizatorilor cu un sistem de pori realizaţi la dimensiuni prescrise. Catalizatori cu pori de dimensiuni prescrise au fost obţinuţi ca oxizi de aluminiu prin oxidarea anodică a aluminiului în soluţie electrolitică acidă. Din studiul factorilor de influenţă a rezultat că la o concentraţie a electrolitului şi la o temperatură dată, lungimea şi diametrul porilor sînt determinaţi de tensiunea curentului şi de timp. Prin varierea condiţiilor de electroliză au fost obţinuţi texturi de catalizatori ai căror pori au diametre de 10-200 nm, lungimi pînă la 150 μm şi densităţi de (0,1-15) 10^{10} cm^{-2}. Analizele au arătat că anionii electrolitului se găsesc înglobaţi în oxidul de aluminiu ceea ce conferă catalizatorului un caracter acid. Concentraţia de sulf în catalizator, în cazul electrolitului cu acid sulfuric, este de 8-16% (masă) şi creşte în aceste limite direct proporţional cu concentraţia acidului în electrolit.
Variante de catalizatori de oxid de aluminiu cu porozitate prescrisă au fost obţinuţi şi prin fixarea de oxizi de alte metale ca de exemplu oxid de vanadiu. Aceşti catalizatori folosiţi la oxidarea parţială a 1-butenei, 1,3 butadienei şi o-xilenului au dat rezultate excelente.
Experimentările făcute cu catalizatori cu pori de lungimi diferite au pus în evidenţă selectivităţi specifice.
Hönicke D., Chemische Technik, nr.9, 1991, p.326

G.N.

Monostraturi de acizi graşi. I. Acidul stearic pe soluţii apoase de etanol. Se prezintă rezultatele studiului privind structura şi stabilitatea monostraturilor de acid gras întinse pe soluţii apoase de etanol. Experimentările s-au efectuat izotermic, utilizînd balanţa comercială Langmuir (Lauda). S-a constatat că monoştraturile de acid gras posedă o structură solidă sau condensată, dependent de concentraţia de etanol în subfază, iar temperatura nu a avut o influenţă semnificativă asupra monostarului. Structural are o pierdere din filmul de acid stearic prin soluţie în subfază adiacentă. Această pierdere creşte pe măsura creşterii temperaturii şi a concentraţiei de etanol în subfază. Monostratul a prezentat un polimorfism caracteristic unei structuri de lichid condensat care se transformă în solid. Subfaza a fost alcătuită din: apă deionizată, iar temperatura la care s-a efectuat studiul a fost cuprinsă între 1-40°C. Presiunea caracteristică (π) la care se produce tranziţia de la faza de lichid condensat la faza solidă şi invers, a depins de temperatura la care s-a realizat experienţa. Se prezintă grafic izotermele de compresie ale presiunuii de suprafaţă superficială asupra moleculei de acid stearic, în cazul a subfaze diferite şi influenţa temperaturii şi a concentraţiei de etanol asupra subfazei şi suprafeţei limită de monostraturi de acid stearic.
PATIINO, J.M.R., ş.a.; Grasas y Aceites, 42, nr.2, 1991, mar.-apr., p. 114

M.M.

Studii de stabilitate a soluţiilor de folinat de calciu diluate şi reconstituite. Se prezintă rezultatele stabilităţii, timp de 4 zile a pulberii de folinat de calciu liofilizat, după reconstituire cu apă "pro injecţione" şi după doluţie în dextran şi infuzie de clorură de sodiu, atît

în saci de polivinilpirolidonă cît şi în flacoane de sticlă, stocate, protejate faţă de lumină, la 4 °C şi la 23 °C. Metoda curentă, utilizată în studiu, a fost cromatografia în fază lichidă de înaltă performanţă, care s-a validat. Se estimează datele de precizie şi liniaritate ale folinatului de calciu şi compuşii de degradare cunoscuţi şi se prezintă limitele de detecţie pentru respectivii compuşi. Concentraţiile mici de acid folinic prezintă o scădere uşoară a potenţialului, în special în cazul sacilor de policlorură de vinil, în timp ce potenţialul acidului folinic la concentraţii mai mari rămîne satisfăcător atît în cazul sacilor de policlorură de vinil cît şi în cel al flacoanelor de sticlă. Rezultatele stabilităţii soluţiilor reconstituite ale acidului folinic, în apă "pro injecţione", nu prezintă variaţie de *p*H sau de potenţial.

LECOMPTE, D. ş.a.; Pharm.Ind., 53, nr.1, 1991, p.90.

M.M.

Evaluarea proprietăţilor de interfaţă ale unui nou potenţial agent de suprafaţă, antimicrobian, C 31G. În vederea determinării relaţiei dintre eficacitatea antimicrobiană şi proprietăţile fizico-chimice ale noului agent activ de suprafaţă C 31G, s-a evaluat activitatea de suprafaţă a unui amestec nou antimicrobian de alchil betaine şi alchil amine oxizi. În plus, măsurătorile tensiunii de suprafaţă s-au obţinut la diferite temperaturi utlizînd un tensiometru de interfaţă. Concentraţiile micelare critice, parametrii de interfaţă şi termodinamici, ai C 31G s-au obţinut din datele privind tensiunea de suprafaţă. Se menţionează că C 31G este un amestec unic de compuşi activi de suprafaţă sintetici, care manifestă un spectru larg de proprietăţi antimicrobiene. Variaţia tensiuni de suprafaţă faţă de log. molar de concentraţie, la şapte temperaturi diferite, se prezintă grafic, separat. Concentraţiile micelare critice ale C 31G ca o funcţie de temperatură, datele statistice ale părţilor liniare ale tensiunii de suprafaţă faţă de log. reprezentărilor grafice ale C 31G, parametrii de interfaţă şi termodinamici ai C 31G, la diferite temperaturi, activitatea termodinamică a C 31G bazată pe concentraţiile micelare critice şi concentraţia de suprafaţă (în exces) la 25°C, se prezintă tabelar. Rezultatele obţinute au condus la concluzia că acestea repezintă baze pentru evaluări viitoare ale C 31G ca un aditiv sau ca o substanţă activă în prepratele farmaceutice.

UNLÜ, N., ş.a., Boll. Chim. Farm., nr. 6, 1991, p. 234

M.M.

O serie de constante fizico-chimice ale lipidelor din polen apicol. În cazul unor probe cumpărate de pe piaţa portugheză, constînd în polen colectat de la albine, la lipidele conţinute în aceastea, s-au determinat o serie de constante fizico-chimice: indice de refracţie, indice de acid, de saponificare, de ester şi de iod. Principalele valori determinate au fost: 1,4799 (1,4777-1,4825), 62 (48-83), 142 (102-156), 80 (48-102) şi respectiv 102 (108-134), iar rezultatele privind indicii determinaţi se prezintă tabelar. Studierea de către diferiţi autori a relaţiilor existente între diferiţii indici ai lipidelor au dus la stabilirea unei corelaţii între indicii de refracţie şi de iod şi între cei de saponificare, refracţie şi iod, corelaţii care nu s-au constatat în cazul probelor de polen analizate. S-au observat corelaţii $r < 0,5$ între indicii de refracţie, iod ($r = 0,3992$) şi de acid ($r = 0,3460$), iar în cazul indicelui de saponificare s-a înregistrat o redusă corelaţie ($r = 0,5135$) cu indicii de acid şi de iod. Ultima corelaţie se exprimă prin ecuaţia: I. saponificare = 32,7 + 0,497 I. de acid + 0,647 I. de iod. Pe de altă parte s-a stabilit o relaţie între indicele de acid, de ester şi de iod cu grupările funcţionale implicate (acid, ester, olefinică şi respectiv alifatică) din spectrul în infraroşu al lipidei de polen apicol.

MUNIATEGUL, S., ş.a., Grasas y Aceites, 42, nr.2, 1991, p. 148

M.M.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea elementelor prezente în urme în materialele de puritate avansată utilizate în tehnologiile de vîrf prin analiza prin activare cu neutroni şi prin tehnicile radioanalitice. Analiza prin activare cu neutroni şi tehnicile radioanalitice s-au utilizat cu succes pentru rezolvarea problemelor legate de prezenţa elementelor în urme în materialele de puritate avansată. În funcţie de matricea de analizat şi de elementele de determinat, aceste tehnici prezintă avantaje nete din punct de vedere al sensibilităţii şi ca metode nedistructive de analiză. S-au conturat aplicaţii legate de: tehnologia obţinerii semiconductorilor, ca în cazul implantului de ioni de In şi As în siliciul ultrapur; prezenţa contaminanţilor (Cr, Fe, Ni, Co) în cazul măsurătorilor termometrice, cu analiza fenomenelor de migrare ce au loc la temperaturi înalte în cuarţul de puritate avansată utilizat la termometrele cu rezistenţă din platină; materialele destinate realizării de acoperiri pentru prevenirea contaminării la prelevarea de probe biologice; eliberarea de metale din protezele umane.

DELBECO, P. ş. a.; Can. J. Chem. 69, nr. 8, 1991, p. 1201

C.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Reducerea catodică a iodatului de potasiu pe electrod solid de galiu. Reducerea catodică a KIO_3, a fost studiată pe electrod solid rotativ de galiu, în soluţii cu *p*H variabil. În cazul soluţiilor cu valori mici de *p*H (2,5 - 3,5) pe curbele experimentale de tensiune, se pot distinge două intervale ale curenţilor limită, unul între potenţialele de electrod de (-0,8) - (- 1,5) V şi altul în intervalul (- 1,5) - (1,8) V .

La valori mari ale *p*H-ului (4,7-10) nu apare nici o secţiune a curentului limită. Se pare că la valori mici ale *p*H-ului şi potenţialc mai pozitive de (-0,8) - (- 1,8) V în urma determinării vitezei de reducere a ionului de IO_3^- o parte din ionii de H_3O^+ iau parte ca donori de protoni. La valori mai negative ale potenţialelor, donorii de protoni, în principal ionii de H_3O^+ sînt moleculele de H_2O sau anionii fosforici ($H_2PO_4^-$ - sau HPO_4^{2-}).

Dependenţa *p*H-ului de valorile curentului limită în intervalul potenţialelor mai negative (-1,5) - (-1,8) V arată o dependenţă anormală, care este corelată cu proprietăţile chimice ale galiului.

SZABÓ, K. şi J. MIKA, Magyar Kémiai Tobyóirat, nr. 8, 1991, p. 323

S.C.

Reactoare, agitatoare şi filtre pentru instalaţiile de acid fosforic. La prepararea acidului fosforic cele două obiective principale a secţiei de reacţie sînt solubilizarea fosfatului cît mai complet posibil şi producerea de cristale de gips uniforme care sînt uşor filtrate. Numeroase reactoare au fost perfecţionate pînă la atingerea acestor obiective. Acestea diferă nu numai prin numărul de compartimente folosite dar şi prin construcţia şi numărul de agitatoare utilizate. Filtrele sînt de trei categorii: filtre cu bandă orizontală, filtre cu platan oscilant şi filtre rotative. Reactoarele pentru procesele de dihidrare cuprind în general 2 categorii: reactoare tanc şi reactoare cu mai multe compartimente. Se prezintă procedeul Rhône-Poulenc şi se descrie reactorul şi modul de funcţionare precum şi procedeul Rhône-Poulenc Diplo care se bazează pe aceleaşi principii cu procedeul cu un singur tanc, diferind prin aceea că sînt folosite în serie 2 tancuri de atac fără recirculare între ele. Este prezentată schema reactorului izotermic Badger şi modul său de funcţionare, de asemenea, diagrama procesului Prayon Mark IV şi tipurile de agitatoare folosite în cele 3 procedee. Sînt descrise 3 categorii de filtrare realizate de firmele Eimco, Delkor, Pannevis, Prayon şi Rhône-Poulenc.

Phosphorus Potassium, nr. 174, iulie-august 1991, p. 23

M.C.

CHIMIE ORGANICĂ

Reducerea în trepte a acetaţilor la hidrocarburile corespunzătoare, o metodă blîndă şi eficace de transformare prin intermediul bromurilor de carbinil. S-a efectuat reducerea a două grupe alcoxil din acetali prin acţiunea, într-o primă etapă, a trietilsilanului împreună cu bromura de acetil şi $SnBr_2$, iar în a doua etapă a hidrurii de tributilstaniu (sau a hidrurii de litiu şi aluminiu) cu obţinerea de compuşi metilici sau metilenici, cu randamente bune, în condiţii foar blînde. Cele mai bune randamente s-au obţinut în cazul acetalilor aldehidelor aromatice, dar metoda este eficace şi în cazul acetalului etilenei.

ORIYAMA, T. ş. a. ; Bull. Chem. Soc. Jap. 64, nr. 8, 1991, p. 2581

C.M.

Acidul boric un nou agent de decarboxilare regiospecifică, sinteza iminelor, β-enaminelor şi β-enaminodicetonelor ciclice din β-enaminoesteri. S-a elaborat o metodă generală de sinteză a iminelor, β-enaminelor şi β-enaminodicetonelor ciclice prin decarboxilare regio şi stereo-specifică (prin termoliză) a β-enaminoesterilor şi cetoesterilor ciclici în prezenţa acidului boric. β-Enaminoesterii ciclici substituiţi, ce pot fi obţinuţi uşor din lactame, pot servi astfel drept intermediari importanţi ce permit prepararea simplă a aminelor sau iminelor ciclice cu proprietăţi interesante ca activitate insecticidă sau potenţial sintetic (ca precursori ai unor produşi naturali).
GALLORINT, M. ş. a.; Acta Chim. Hung., 128, nr. 4-5, 1991, p. 663
C.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Proces de filtrare a gazelor în producerea acidului azotic. Procesul de filtrare a gazelor se aplică la fluxurile primare de aer şi amoniac înainte de contactul acetora cu catalizatorul de oxidare, într-o instalaţie de producere a acidului azotic.
Prin această metodă se urmăreşte prevenirea oricărei posibile contaminări a agenţilor de reacţie, înainte de intrarea în camera de reacţie, ceea ce ar determina deterioararea catalizatorului, reducerea productivităţii şi implicit creşterea consumului de amoniac. Aceste efecte influenţează direct, în mică măsură, rentabilitatea producţiei.
Sînt prezentate patru tipuri de filtre aplicabile în acest domeniu pe bază de: fibre de sticlă, ceramică, pulberi metalice sintetizate şi fibre metalice sintetizate.
Fiecare din aceste tipuri de filtre au caracteristici specifice, drept urmare, ele prezintă avantaje şi dezavantaje proprii cînd sînt utilizate în condiţiile procesului de producţie a acidului azotic.
Pentru a alege cît mai corect tipul de filtru, în funcţie de condiţiile de lucru, este necesară o examinare atentă a caracteristicilor filtrului, precum şi a sursei de contaminări, a morfologiei şi dimensiunii particulelor. O importanţă deosebită trebuie acordată de asemenea şi examinării efectului acestor contaminări asupra reacţiei de oxidare şi asupra calculului economic de producţie.
Sînt prezentate experimentările efectuate cu diferite tipuri de filtre şi diverşi produşi de contaminare, fiind prezentate în final modificările ce apar din punct de vedere economic în instalaţiile de producere a acidului azotic.
BOUR, E. şi PETHICK, F. K., Nitrogen, nr. 192, 1991, p. 19
S.C.

Perfecţionarea catalizatorului în sinteza amoniacului. În cadrul tehnologiei de sinteză a amoniacului, un rol deosebit de important îl prezintă catalizatorul de sinteză care determină anumite efecte economice şi anumite condiţii de lucru pentru instalaţiile de amoniac.
Catalizatorii industriali pentru sinteza amoniacului trebuie să prezinte o serie de caracteristici cum sînt: activitatea catalitică mare, o bună rezistenţă la otrăvirea cu oxigen şi clor, o durată de viaţă mare precum şi o rezistenţă mecanică ridicată.
În decursul anilor activitatea şi durata de viaţă a catalizatorilor, au fost îmbunătăţite prin modificarea dimensiunii şi a formei particulelor, schimbarea promotorilor şi a metodei de fabricare.
Astăzi se impune tot mai mult pe piaţă un nou tip de catalizatori pentru sinteza amoniacului pe bază de ruteniu, tinzînd să ia locul catalizatorului convenţional pe bază de fier.
Noul catalizator a fost sintetizat de M.W.Kellog, şi se compune dintr-un complex carbonilic al ruteniului pe un suport de carbon ce conţine grafit.
El se prepară prin sublimarea dodecacarbonilului de triruteniu $Rn_3(CO)_{12}$ pe suport de carbon ce conţine grafit, care este impregnat cu o soluţie apoasă de nitrat de rubidiu.
S-a descoperit că în cazul carbonililor metalelor de tranziţie sublimabili, aceştia sublimează mai rapid în prezenţa carbonului ce conţine grafit decît în alte situaţii iar rubidiu existent este promotorul preferat pentru sinteza amoniacului.
Catalizatorul conţine aproximativ 5% (greutate) ruteniu şi 10% (greutate) rubidiu. Din testările efectuate s-au stabilit condiţiile aproximative de lucru şi anume: presiune 70 bari, raportul H/N de la 1:1 la 1:3, temperatura în jur de 350-470°C şi o producţie de amoniac de 0-14 mol%. Cercetările efectuate în continuare au dus la descoperirea altor catalizatori pe bază de Ru, pe alte tipuri de suporţi avînd alte caracteristici. Sînt prezentate o serie de caracteristici ale unor catalizatori clasici, oferiţi pe piaţă de firmele BASF, Norsk Hydro, ICI şi Zaklady Azatowe Tornow precum şi cîteva caracteristici ale noului tip de catalizatori.
Nitrogen, nr.193, septembrie-octombrie 1991, p.17
S.C.

Asigurarea recipienţilor de presiune cu mijloacele tehnicii de măsurare şi reglare. O alternativă la descărcările de presiune. Practica activităţii de asigurare tehnică a instalaţiilor arată că dispozitivele de descărcare a presiunii sînt aplicabile sau se dovedesc eficiente numai la un număr mic de reacţii. Această situaţie este cauzată printre altele şi de faptul că nu întotdeauna este asigurată corelarea univocă necesară dintre presiune şi viteza de reacţie care determină temperatura şi concentraţia. Pe de altă parte în multe cazuri de descărcări de presiune, se impune din motive ecologice ca vaporii şi gazele să fie reţinute şi apoi eventual condensate.
După prezentarea principalelor măsuri de protecţie alternative faţă de descărcările de presiune, cum ar fi:
- construirea de recipienţi rezistenţi la presiune;
- blocarea reacţiei;
- răcirea de urgenţă;
- dotarea cu mujloace de măsură şi control;

se prezintă concepţia de siguranţă prin evitarea abaterilor de la parametrii de siguranţă în funcţionare prin introducere de tehnică de conducere a procesului. Aceasta presupune însă o analiză foarte exactă a procesului tehnologic. În acest sens este descrisă o metodologie pentru determinarea abaterilor nepermise de la parametrii de siguranţă şi de stabilire a potenţialelor de pericol. Pe baza cunoaşterii acestora se stabilesc măsurile de protecţie şi se discută criteriile alegerii lor.
MOLTER E. şi SCHOTT H., Chemie Ingenieur Technik nr.7, 1990, p.530
G.N.

Petracţiunea cu film lichid. Posibilităţi şi perspective. Petracţiunea cu film lichid este o metodă de separare cu membrană lichid care a fost elaborată în ultimii ani pentru extragerea şi concentrarea concomitentă a diferitelor substanţe din soluţii apoase diluate. Metoda are o organizare specifică celor trei faze lichide: membrana lichidă constituie faza continuă în timp ce celelalte două faze - soluţia care cedează şi cea care preia - sînt separate prin pereţi solizi cu suprafeţe hidrofile, pereţi pe a căror suprafaţă lichidele curg în jos în filme subţiri. Pereţii sînt ordonaţi vertical, paralel cu o grosime de 3-4 mm fiind confecţionaţi dintr-un material adecvat.
Pe instalaţia experimentală descrisă şi reprezentată schematic, au fost efectuate cercetări pentru extracţia şi concentrarea de ioni metalici, acizi anorganici şi substanţe aromatice (fenol, piridină, *m*-toluidină, ş.a.) - din soluţii acide sau bazice, urmărindu-se stabilirea factorilor de influenţă ca: natura mediului de extracţie, concentraţiile de intrare şi ieşire ale soluţiilor precum şi a parametrilor hidrodinamici. În mod detaliat sînt descrise extracţiile şi concentrarea ionilor de cupru prin petracţiune.
Datorită costurilor reduse de funcţionare "Petracţiunea cu film fluid" este un procedeu de separare ieftin ale cărui domenii de utilizare se prevăd a fi hidrometalurgia, biotehnologia, chimia analitică, etc.
LAZAROVA Z., Chemische Technic nr. 9, 1990, p.333
G.N.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Activitatea catalizatorilor oxidici micşti în reacţia de dehidrogenare oxidativă a etilbenzenului în stiren. A fost testată activitatea catalizatorului Mo-Bi modificat, în procesele de dehidrogenare oxidativă a etilbenzenului la stiren. Testele au fost realizate într-un reactor cu funcţionare discontinuă şi unul cu funcţionare continuă. În seria catalizatorilor Mo-Bi-Fe-Me^{2+}-O, concentraţia maximă de stiren a fost atinsă în prezenţa catalizatorului modificat cu ioni Ni^{2+} şi în seria

catalizatorilor oxidici micşti în prezenţa Mo-Bi-Ni-Cr-Pb-K-O. Sînt prezentate rezultatele studiilor realizate cu diverşi catalizatori.
OGONOWSKI, J., Przem. Chem. nr.70, septembrie 1991, p.385

M.C.

Sinteza carbonatului de propilenă. Au fost prezentate rezultatele studierii unei tehnologii originale de sinteză a carbonatului de propilenă din oxid de propilenă şi bioxid de carbon cu un catalizator compus din carbonat de propilenă, trietilamină şi clorură de calciu. Folosirea acestui sistem catalitic nou face posibilă producerea carbonatului de propilenă cu un randament de 98% şi un timp de reacţie mai mic. Este prezentată schema instalaţiei de sinteză a carbonatului de propilenă.
GORSKI, R. şi KLIMIEC, J., Przemyl Chemiczny, nr.70, septembie 1991, p.392

M.C.

MEDICAMENTE

Influenţa combinată a excipienţilor şi a forţei de compresie asupra parametrilor tabletelor cu agenţi activi bine comprimabili. Prin granulare umedă, utilizînd hidroxi-propil-celuloza (Klucel MF) s-au prepărat tablete de teobromină bine compresibile. Studiindu-se influenţa combinată a liantului şi a altor excipienţi, utilizaţi în mod obişnuit, asupra parametrilor respectivelor tablete, s-a constatat că proprietatea activă de suprafaţă a liantului are o influenţă favorabilă divolvării agentului activ bilogic. Totuşi regenerarea rapidă a particulelor de amidon în compus împiedică completarea perfectă a procesului prin închiderea porilor. Dizolvarea completă nu se poate obţine chiar dacă se utilizează un agent de dezagregare de mare eficienţă, cum ar fi: Polyplasdone XL, utilizat împreună cu amidon. Se precizează că trebuie acordată atenţie, de asemenea, faptului că, dacă în compoziţia unei tablete este inclusă şi lactoză, formarea globulelor de cristale, sub presiune, inclunzînd agentul activ cauzează încetinirea vitezei de dizolvare.
VON PINTYE-HODI, K., şi colab., Pharm. Ind., 53, nr.6, 1991, p.591

M.M.

Retardarea substanţelor medicamentoase, slab bazice. A 4-a comunicare: Problemele de disponibilitate şi solvatare ale vincaminei, din formele finite de difuzie. Datorită solubilităţii reduse a vincaminei, în vivo, anumite forme finite ale acesteia nu eliberează o cantitate mai mare de substanţă activă, după atingerea unei valori de *p*H în domeniul neutru, în cadrul testului de înjumătăţire. În contrast cu aceasta, vincamina este eliberată în mod continuu şi aproape în întregime din formele finite conţinînd acid succinic, drept stabilizator de *p*H. În legătură cu utilizarea acidului succinic ca material de umplere în microtablete, acest principiu poate fi de asemenea aplicat la granulatele formate. Adăugîndu-se parafină solidă, drept lubrifiant plastifiant şi agent liant, se obţin iniţial şiruri de granule, care ulterior sînt desfăcute în pelete, printr-un proces de agregare. Dacă acidul succinic se utilizează în exces (de 8 ori mai mult) faţă de vincamină şi se aplică un strat subţire de acoperire de 28 μm de film de difuzie din polimetacrilat, RS, se obţine o perioadă de retardare de peste 8 ore cu o eliberare a substanţei active în proporţie de 95%. O posibilitate viitoare pentru producţia de forme finite de difuzie este legată, în mod direct, de utilizarea cristalelor de acid, drept suporturi pentru substanţa medicamentoasă. Avantajul acestei metode constă în faptul că este mai puţin laborioasă, impreganrea şi retragerea cristalelor avînd loc consecutiv într-o aparatură cu strat fluidizat.
VON THOMA, K. şi KNOTT, F., Pharm. Ind., 53, nr.6, 1991, p. 595

M.M.

Sistemul de dezvoltare galenică - Heidelberg. Sistemul de dezvoltare galenică Heidelberg, iniţiat de specialişti germani, are ca suport dezvoltarea unui preparat medicamentos prin prevederea următoarelor obiective: compoziţia, instrucţiuni de preparare preliminare şi prevederea stabiljtăţii. Punctele de plecare sînt proprietăţile preparatului medicamentos, definite ca "specificaţia problemei" şi "cunoaşterea de bază", cu proprietăţi pe subdomenii ale substanţei medicamentoase, excipienţilor şi proprietăţilor lor, tehnologia, interacţiunile calitative şi relaţiile cantitative. Elementele "cunoaşterii de bază" (de exemplu: excipienţii şi funcţiile lor) au fiecare cîte un număr de ordine, care rezultă din relaţia avantaj/dezavantaj şi/sau cu un factor, care exprimă credibilitatea unui factor sau a unei relaţii. Respectivul sistem permite utilizarea corectă sau stocarea cunoştinţelor într-un mod simplu, pătrunderea în domeniul unor noi cunoştinţe şi eliminarea sau stabilirea de noi relaţii. Sistemul de dezvoltare galenică Heidelberg se descrie detailat şi o serie de probleme analizate se prezintă în 18 tablete.
VON STRICKER H.; Pharm. Ind., 53, nr.6, 1991, p. 571

M.M.

Proprietăţile şi caracteristicile de dizolvare a comprimatelor obţinute pe bază de tiacetazonă liofilizată. S-a investigat posibilitatea de stabilire a unei formule de fabricaţie a comprimatelor de tiacetazonă conţinînd sisteme din respectiva substanţă activă liofilizată, cu dizolvare rapidă. În plus s-au studiat proprietăţile comprimatelor preparate (inclusiv uniformitatea greutăţii, duritatea, timpul de dezagregare şi conţinutul în substanţă activă), comparativ cu proprietăţile aceluiaşi fel de comprimate, disponibil comercial. Viteza de dizolvare atît a granulei cît şi a comprimatelor obţinute din aceasta, prin formulele de fabricaţie stabilite, s-a determinat comparativ cu cea rezultată în cazul testării comprimatelor comercializate, prin metoda prevăzută în USPXX. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă că cel mai potrivit liant, dezagregant şi respectiv lubrifiant, pentru obţinerea comprimatelor de tiacetazonă, pe bază de substanţă activă liofilizată, au fost: Polivinil pirolidonă Avicel *p*H 101 şi clorură de sodiu. S-a constatat că viteza de dizolvare a comprimatelor obţinute a fost mai mare decît cea înregistrată în cazul a două mărci comerciale ale aceluiaşi fel de comprimate. În plus, acele formule de fabricaţie care au manifestat viteze de dizolvare mai reduse, după comprimare, au prezentat o dizolvare relativ mai mare în cazul în care condiţionarea a avut loc sub formă de capsule.
IBRAHIM, A., HAFEZ, E., EL-PAHAM, T.H. şi MOHAMED, F., A., Pharm. Ind., nr. 4, 1991, p. 401

M.M.

Studii privind efectul combinaţiilor de conservanţi conţinînd clorhexidină în suspensiile antacide. Acţiunea antimicrobiană a combinaţiilor conservate conţinînd clorhexidină s-a determinat în legătură cu posibilele efecte sinergice, utilizînd ca model o suspensie antiacidă bazată pe hidrosalcit cu o valoare a *p*H-lui de 8,5. Clorhexidina a fost combinată cu alţi agenţi antimicrobieni (acid sorbic, 2 fenil etanol, 1,2,-propilen glicol). Formulele de fabricaţie a combinaţiilor de conservant s-au examinat în privinţa testului de eficacitate de conservare, în timp de 48 de ore, utilizînd o aparatură disponibilă comercial, denumită Sapromat B6. Valorile măsurate prin intermediul respectivei aparaturi au fost preluate pe un calculator personal, transformate în valori caracteristice de creştere şi prezentate grafic. În aceste condiţii nu s-a constatat un sinergism, în cazul combinaţiilor de clorhexidină cu acid sorbic sau cu 2 fenil etanol şi nici în cel al combinaţiilor cu 1,2-propilen glicol, amestecurile acţionînd aditiv; în aceleaşi condiţii, combinaţia clorhexidină-acid sorbic a fost clasificată ca antagonistă. Rezultatele testărilor de eficacitate a combinaţiilor de conservanţi, luate în studiu, a permis să se ajungă la concluzia că este de preferat, pentru conservarea preparatelor farmaceutice lichide, orale, cu proprietăţi fizico-chimice egale sau similare, să se utilizeze clorhexidina, ca atare, sau în combinaţie cu 2 fenil etanol.
VON TRANCK, M. şi SCHMIDT, P.C., Pharm. Ind., 53, nr.5, 1991, p. 512

M.M.

Prepararea, comprimarea şi proprietăţile dispersiilor solide de spironolactonă. Iniţial s-au preparat topuri solidificate de spironolactonă, polietilenglicol 6000, pluronic F68, sau respectiv manitol şi produse uscate prin sprayere de spironolactonă cu metilceluloză, sau respectiv galactomanan şi s-au triturat spironolactona şi respectiv α, β - ciclodextrina. Aceste formule de preparare s-au formulat în vederea obţinerii de comprimate conţinînd 10 mg

spironolactonă. După obţinerea comprimatelor s-au testat eliberarea substanţei medicamentoase şi stabilitatea. Produsele uscate prin sprayere şi triturările de ciclodextrină s-au dovedit a avea viteze de dizolvare crescute şi o bună stabilitate. Formulele de fabricaţie se prezintă tabelar.
VON STEIN, M. SCHWABE, L. şi PRÖMMING, K.H., Pharm. Ind., 53, nr.2, 1991, p. 186

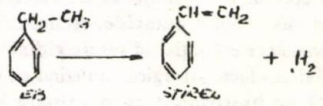
M.M.

PETROCHIMIE

Etilena din metan. În ultimii ani activitatea de cercetare a fost îndreptată spre folosirea metanului ca materie primă pentru fabricarea etilenei. Companii cum ar fi Arco, Phillips şi Institutul Francez de Petrol (IFP) au făcut experimentări cu metan cuplat oxidativ, în conformitate cu raportul "Etilenă din metan" al Chem Systems, 303 S. Broadway, Tarrytown, New-York, 10591-5487.
Noua concepţie constînd în alimentarea metanului după cuplarea oxidativă şi îmbunătăţirea vieţii catalizatorului, de către IFP, au fost factori în decizia de a evalua tehnologia cu această ocazie. La cost zero pentru metan, calea cuplării oxidative este totuşi mai costisitoare decît instalaţia de cracare cu abur la preţul de bază al etanului de 13,1 cenţi/galon. Etanul ar trebui să fie în jur de 2,4 cenţi/galon pentru cost zero pentru metan neschimbat, pentru a face cuplarea oxidativă competitivă cu tehnologia de cracare cu abur. În paralel cu ideea cuplării oxidative este o tehnologie nouă legată de cracarea cu abur, cu rezultate încurajatoare. Evoluţia viitoare a sistemelor cu catalizator curent sau dezvoltarea unor noi şi mai bune sisteme de catalizatori ar putea aduce cuplarea oxidativă în general, în rînd cu cracarea cu abur. Mulţi alţi factori ar putea îmbunătăţi efectele economice, incluzînd: sporirea selectivităţii metanului la etilenă/etan, reducerea investiţiei şi sporirea evaluării produselor secundare.
Hydr. Process., nr.7, 1991, p.35.

C.I.

Sinteza stirenului. Conversia selectivă a etilbenzenului la stiren este procedeul folosit de Saudi Petrochemical Co (SADAF) în Arabia Saudită, pentru alegerea catalizatorului Shell 015.
Reacţia este următoarea:



Instalaţia constă dintr-o secţie de dehidrogenare cu produs stiren brut recuperat din sistem şi o secţie de distilare în care benzenul, toluenul, etilbenzenul şi polimerii grei sînt separaţi de monomerul de stiren. Etilbenzenul proaspăt de alimentare este amestecat cu EB recirculat din secţia de recuperare a stirenului vaporizat şi în prezenţa aburului supraîncălzit, convertit catalitic la stiren. Reacţia se opreşte la temperatură ridicată şi presiune scăzută. Un mare procent de EB intrat în secţia de reacţie este convertit la prima trecere. Stratul de hidrocarbură din separator este fracţionat în coloana de benzen-toluen într-un mic flux de vîrf care constă în principal din benzen şi toluen, şi un flux de fund, de stiren şi etilbenzen nereacţionat. Fluxul de benzen-toluen separat este pompat afară. Fluxul de la baza coloanei de benzen-toluen este pompat la coloana de recirculare EB, unde EB este luat de la vîrful coloanei şi recirculat la alimentarea reactorului. Fluxul de EB de la fundul coloanei de recirculare, care conţine stiren, polimer şi inhibitor este pompat la coloana de finisare a stirenului. Acolo stirenul brut este separat într-un produs de vîrf-stiren finit şi un flux de fund conţinînd stiren, reziduu şi inhibitor. Fluxul de fund de la coloana de finisare este pompat la sistemul de ardere a produselor reziduale pentru recuperarea stirenului suplimentar. Reziduul este ars drept combustibil.
AL-MORISHED, M.H. şi LAMB, M.Y., Hydrocarbon Processing, nr.8, August, 1991, p.125

C.I.

Cracarea catalitică a hidrocarburilor din microalge. Producţia de benzină obţinută prin cracarea catalitică a hidrocarburilor din microalga *Botryococcus braunii Berkeley* a fost studiată ca o nouă aplicaţie a biotehnologiei fiind o alternativă a producţiei de ţiţei. Condiţiile pentru optimizarea activităţii şi selectivităţii cracării au fost determinate. Randamentul fracţiei de benzină şi cifra octanică au fost suficient de ridicate pentru ca produsele să fie favorabile pentru folosirea directă drept combustibil. Aceste randamente ridicate şi cifra octanică mare au fost atribuite formaţiunilor alchilbenzen, în special xilen şi trimetilbenzeni, care s-au format direct şi simplu prin cracarea-cicloaromatizarea consecutivă a hidrocarburilor aflate în special în botryoccocene. *Botryoccocus braunii Berkeley* produce hidrocarburi echivalente uleiurilor grele, principalul component avînd formula $C_{34}H_{58}$. Pentru a obţine un combustibil de bună calitate acest material trebuie redus la hidrocarburi uşoare, cu puncte de fierbere scăzute. Căile de obţinere a acestora includ cracare catalitică, hidrocracare şi cracare termică. Catalizatorul utilizat este pe bază de molibden. Obţinerea unei benzine de automobil direct prin cracare catalitică va fi posibilă printr-un procedeu industrial.
KITAZATO, H., ASAOKA, S. şi IWAMOTO, H., International Chemical Engineering nr.3, iulie 1991, p.523

C.I.

Tratarea cu reactivi a amestecurilor de poli:(vinil cloruri). Au fost descrise procesele de reticulare a poli (vinil clorurii) (PVC) şi a sistemului PVC/NBR (NBR-cauciuc butadienacrilonitrilic) în prezenţa disulfurii de tetrametiltiuram (TMTD) care are rol de iniţiator. S-au determinat proprietăţile mecanice ale amestecurilor reticulare. Reticularea NBR şi amestecurile care conţin 10 sau 20% greutate NBR progresează cu o viteză mai mare decît reticularea PVC nemodificat. În plus, timpul de inducţie a reticulării acestor amestecuri este mult mai mic decît la PVC nemodificat. Produsele obţinute prin vulcanizarea amestecurilor PVC/NBR posedă o duritate şi rigiditate considerabil mai mare decît produsele din PVC convenţional neplastifiat. Sistemele care conţin 20 părţi în greutate NBR s-au caracterizat printr-o rezistenţă mare la şoc care creşte cu gradul lor de reticulare. Studierea electromicroscopică a fisurilor arată o microheterogenitate a amestecurilor. NBR dispersat în matriţa de PVC absoarbe o parte din energia de şoc şi suferă o deformare ireversibilă. Capacitatea de absorbţie a energiei este determinată de rezistenţa mecanică a cauciucului şi depinde de gradul de vulcanizare a acestuia.
KOZLOVSKI, M., DUCHAREK, V. şi KUTA, A., Polimery, nr.5, 1991

M.C.

DIVERSE

Materialele compozite şi sănătatea. Un material compozit reprezintă rezultatul asocierii unui suport, adesea organic (răşină) o armătură, constituită din fibre de natură diferită la care se adaugă umplutură şi aditivul, care leagă aceste materiale între ele.
Fiecare componentă dă materialului compozit o anumită caracteristică în funcţie de natura lui. Răşina dă materialului rezistenţă la comprimare, fibrele, rezistenţă la tracţiune, iar aditivii, anumite proprietăţi specifice, (anti uv. ignifuge etc). În funcţie de domeniul de aplicabilitate se utilizează componentul cel mai potrivit.
Răşinile folosite pot fi: poliesterice, epoxidice, fenolice, furanice, siliconice melaminice precum şi răşini termoplastice.
Fibrele de armare pot fi: fibre de sticlă, metalice, fibre sintetice (poliester, poliamide etc) carbon sau grafit.
Pentru fixarea acestor straturi se foloseşte un liant potrivit cu natura componentelor cît şi cu domeniul de utilizare a materialelor respective.
Materialele compozite pot înlocui cu succes materialele tradiţionale de construcţie cum sînt: lemnul, piatra, oţelul, datorită caracteristicilor pe care acestea le prezintă şi anume: densitate mică, rigiditate bună, rezistenţă la tracţiune mare, sînt bune izolatoare termice şi fonice rezistenţă la coroziune şi la substanţe chimice, proprietăţi antimagnetice.
Sînt descrise o serie de metode de fabricare a acestor materiale compozite.
Pe lîngă avantajele pe care le prezintă aceste materiale au dezavantajul unor efecte negative asupra sănătăţii omului.
Aceste efecte se manifestă nu atît de către materialele compozite ci de fiecare component în parte, în procesul de fabricare a lor.
Sînt prezentate rezultatele unor studii efectuate asupra unor grupuri de muncitori ce lucrează în contact direct cu aceste substanţe.
Travail & Sécurité, iulie-august 1991, p.454

S.C.

Un scruber eficient. Scruberele orizontale cu curgere transversală care folosesc un material de acoperire monofilamentar de la firma Kimre Inc funcţionează cu succes în instalaţiile de îngrăşăminte NPK din Brazilia de 2 1/2 ani. Articolul prezintă date despre folosirea eficientă a scruberului cu curgere transversală cu energie scăzută bazat pe materiale de umplutură: KON-TANE^{TM} şi B-GON^{TM} produse de firma Kimre Inc din Florida. Odată cu problemele tot mai acute referitoare la poluarea atmosferei, firma Manah SA care a construit 2 instalaţii de granulare a îngrăşamintelor NPK la Cubatao în statul Sao Paulo a trebuit să ia măsuri pentru limitarea emisiilor în atmosferă. Materialul Kimre se poate procura dintr-o gamă largă de termoplastice cu diametrul filamentelor diferit. În general se foloseşte polipropilena normală cu diametrul firului filamentar 37/97 şi 16/96. În termeni metrici filamentul 37-mil are diametrul 940 µm şi 16 mil-406 µm. Scruberul prezintă 2 locaşuri rectangulare avînd un perete comun, cu următoarele dimensiuni:înălţime 45 000 mm, lăţime 2 000 mm, lungime 11 100 mm.
Acestea sînt divizate în 9 trepte. Sînt prezentate tabele care descriu configuraţia etapelor în sistemul cu scruber cu curgere transversală, diagrama de funcţionare a scruberului şi parametrii de exploatare de la instalaţia ce funcţionează cu acest scruber. Acest sistem prezintă avantaje economice reducînd consumul de electricitate. Costul total al scruberelor pentru cele 2 instalaţii de granulare plus tratarea efluentului lichid a fost $3,5x10^6$ $ reprezentînd o economie de aproximativ 1 milion $ faţă de sistemul bazat pe difuzarea de aer în 2 sau 3 etape.
SINDEN, J., Phosphorus & Potassium, nr.175, 1991, p.32

M.C.

Coloană de mare polaritate pentru separarea C_1 - C_5. Coloana standard (PLOT) de Al_2O_3 / Na_2SO_4 are o retenţie selectivă pentru hidrocarburile nesaturate.
Această coloană de mare polaritate potrivită la separarea contaminanţilor la nivel de ppm ca de pildă trans 2-butenă şi 1-butenă, ciclopropan în propilenă, impurităţi în acetilenă sau metilacetilenă şi indică selectivitatea optimă pentru izomerii butenei, permiţînd cuantificarea la nivele reduse de ppm.
Cămaşa de oxid de aluminiu (Al_2O_3) a coloanei PLOT a fost dezactivată folosind sulfat de sodiu (Na_2SO_4), ducînd ordonat într-o eluţie diferită, la existenţa Al_2O_3 / KCl în coloana PLOT.
Pentru acest motiv este o coloană de referinţă împreună cu coloana PLOT de Al_2O_3 / HCl.
x x x New developments, Hydr. Process, nr. 8, august 1991, p. 148

C.I.

Proiectul internaţional de utilizare a hidrogenului drept combustibil de lansare. Hidrogenul este considerat drept combustibilul principal al viitorului. Cu toate acestea, producerea lui nu este uşoară. Pentru atacarea acestei probleme, guvernele Suediei, Angliei şi Germaniei au furnizat fonduri pentru un proiect de 4 ani, incluzînd cheltuieli de 11,3 milioane de lire sterline. Pe baza acestui proiect două noi tehnologii vor fi dezvoltate pentru a folosi puterea hidrogenului la autobuze şi vagoane de marfă. Una din tehnologii priveşte depozitarea hidrogenului sub presiune în recipiente, în timp ce alta priveşte stocarea chimică a hidrogenului.
Proiectul european implică pe Daimler-Benz din Germania, Institutul Paul Scherrer (PSI) din Elveţia şi filiala din Anglia a firmei americane de catalizatori şi inginerie, UOP.
Tehnologia privind depozitarea chimică a hidrogenului foloseşte compusul metilciclohexan. Acesta va fi dehidrogenat furnizînd hidrogen. Produsul de dehidrogenare, toluenul, va fi recirculat înapoi la metilciclohexan, într-o instalaţie de hidrogenare, folosind hidrogenul produs electrolitic din apă.
Vehiculul va avea ca accesorii două tancuri de combustibil. Un drum pînă la staţia de benzină va cuprinde umplerea unui rezervor cu metilciclohexan şi pomparea în afară a toluenului din al doilea rezervor. Cînd motorul este în funcţiune, la bord se va extrage hidrogen din metilciclohexan trimiţîndu-se toluenul în cel de-al doilea rezervor. Partea esenţială a acestui proiect este degajarea hidrogenului la bordul motorului. Acest procedeu, necesitînd catalizator din metal preţios, va fi adaptat la scara aparatului de măsură de la bordul vehiculului. Este necesară o conversie eficientă de peste 95%. Catalizatorul va trebui probabil reînnoit lunar, dar UOP speră să găsească metode de regenerare a catalizatorului pentru refolosire. Tehnologia presurizării hidrogenului a lui Daimler Benz va fi folosită împotriva tehnologiei reactorului chimic la bord dezvoltată de PSI şi UOP.
x x x News and notes, Journal of Scientific and Industrial Research, nr.9, sept.1991, p.688

C.I.

Lubrifianţi pe bază de materii prime naturale. Lubrifianţii naturali, nume prin care se înţeleg uleiurile vegetale şi produsele obţinute sintetic din produse naturale, cunosc în prezent o puternică revenire în utilizare. Superioritatea uleiurilor minerale asupra celor vegetale a constat nu în preţul de cost ci în marea l : stabilitate la temperatură şi la păstrarea în timp. Ultimele cercetări au dus la obţinerea de lubrifianţi naturali care cel puţin în domeniul temperaturilor de utilizare moderate realizează stabilirea celor minerali, prezentînd însă caracteristici superioare în ceea ce priveşte biodegradabilitatea, comportamentul la temperatură al viscozităţii, lubrifierea şi aderenţa.
Criteriile de selecţie a uleiurilor vegetale pentru fabricarea lubrifianţilor se face pe baza cifrei de iod, mărime care indică frecvenţa dublelor legături nesaturate în molecule.
După prezentarea mecanismului de reacţie al biodegradabilităţii se descrie metoda de exprimare cantitativă a acesteia prin determinarea necesarului biologic de oxigen.
Pentru înnobilarea uleiurilor vegetale alături de diferitele procedee de hidrogenare se folosesc şi amestecuri cu esteri sintetici.
Principalele grupe de produse realizate pînă acum îşi găsesc utilizări cum ar fi:
-lubrifianţi pentru motoarele în doi timpi unde pe lîngă biodegrabilitate prezintă şi avantajele unei înalte lubrifieri şi aderenţe, în condiţiile amestecurilor sărace (1:100)
-unsori pentru diferite instalaţii printre care şi autobuze. Se obţin pe bază de uleiuri vegetale dar şi cu adausuri de esteri sau produse petrochimice.
-lichide hidraulice pentru utilaje de construcţii din agricultură şi silvicultură. Se obţin pe bază de uleiuri de rapiţă, esteri sintetici şi polietilenglicoli.
Cercetările în curs vor duce la extinderea utilizării lubrifianţilor naturali şi în alte domenii.
VÖLTZ, M., Erdöl, Erdgas Kohle nr.7/8, 1991, p.333

G.N.

Materiale plastice de mare performanţă. Polimerii de cristale lichide pe drumul spre materiale de construcţie. Realizaţi încă din deceniul al şaptelea şi impuşi cu succes pe piaţă prin produsul Vectra în anii 1984-85, polimerii de cristale lichide au cunoscut în ultimii ani o continuă diversificare atît ca substanţe chimice de bază cît şi ca proprietăţi şi utilizări. Pornind de la deosebirile faţă de polimerii tradiţionali şi prezentînd structura şi conformaţiile polimerilor de cristale lichide în stare lichidă şi solidă se explică proprietăţile caracteristice ale noilor polimeri. Se evidenţiază în mod deosebit excelente calităţi mecanice şi anisotropia lor, căldura de topire scăzută care prin răcirea rapidă determină cicluri scurte de injecţie, marea rezistenţă faţă de chimicale şi neinflamabilitatea, viscozitatea scăzută care permite realizarea de piese cu pereţi foarte subţiri precum şi proprietăţile electrice.
Sînt tratate de asemeni influenţele pe care le exercită materialele de umplere şi de întărire asupra proprietăţilor materialelor precum rezistenţa la tracţiune, rigiditatea, coeficienţii de dilatare, comportamentul la curgere şi constanta formelor.
Condiţiile de prelucrare prin extindere şi tendinţa nouă de prelucrare prin injecţie sînt tratate sub aspectul orientării lanţurilor de polimeri pe direcţiile de curgere, al formelor precum şi al atenuării fenomenelor de contracţie.
Pe baza caracteristicilor şi a factorilor de influenţă trataţi, se arată că proprietăţile pieselor realizate din polimeri de cristale lichide sînt determinate de materia primă (tipul de polimeri şi tipul şi cantitatea de material de umplutură) precum şi de construcţie şi prelucrare (grosimea peretelui şi direcţia de curgere). Parametrii de prelucrare influenţează proprietăţile mecanice şi termice precum şi cordoanele de îmbinare şi calitatea suprafeţei.
Plast Verarbeiter, nr.8, 1991, p.62

G.N.

Index alfabetic de autori pe anul 1991

A

Abrudean, M. 1-3, p.102
Andrei, C. 10-12, p. 490
Andrei, D.C. 10-12, p. 490
Angelescu, E. 4-5, p. 182
Anghelache, I. 1-3, p. 5
Anton, E. 10-12, p. 517
Apăteanu, L. 6-7, p. 296
Avram, R. 6-7, p. 279
Axente, D. 1-3, p. 102

B

Baciu, L. 10-12, p. 504
Balasanian, I. 1-3, p. 83; 6-7, p. 319
Barakat, Y. 1-3, p. 27
Baron, E. 1-3, p. 38
Basily, I. K. 1-3, p. 27
Bâldea, A. 1-3, p. 102
Bădica, D. 10-12, p. 541
Becherescu, C. 10-12, p. 524
Belcu, M. 6-7, p. 304
Berevoianu, F. 6-7, p. 340
Beu, L. 4-5, p. 198
Bica, M. 4-5, p. 213
Bold, A. 1-3, p. 128
Bomboş, D. 8-9, p. 383
Bonciocat, N. 10-12, p. 504
Bongoura, M. 4-5, p. 226
Bora, G. 4-5, p. 198
Bora, M. 4-5, p. 198
Borda, M. 10-12, p. 504
Botea, M. 6-7, p. 336
Brânzoi, V. 6-7, p. 296
Breazu, D. 4-5, p. 198
Budrugeac, S. 1-3, p. 44
Burtică, G. 10-12, p. 521

C

Calu, M. 4-5, p. 226
Calu, N. 4-5, p. 226
Călinescu, I. 6-7, p. 279
Călin, C. G. 4-5, p. 194
Căpitănescu, S. 6-7, p. 332
Chiriac, G. 6-7, p. 336
Cioroianu, D. 8-9, p. 402
Ciucu, A. 1-3, p. 3?
Cociaşu, C–A. 10-12, p. 485
Constantinescu, L. 8-9, p. 406
Constantinescu, M. 8-9, p. 455
Constantinescu, T. 1-3, p. 38; 1-3, p. 44; 6-7, p. 283
Corobea, M. 10-12, p. 485
Cosma, A. 10-12, p. 517
Costov, I. 1-3, p. 92
Cotârţă, A. 6-7, p. 293
Creţu, S. 8-9, p. 455
Cruceanu, M. 1-3, p. 128; 8-9, p. 416
Cuciureanu, T. 1-3, p. 87
Culeţu, H. 10-12, p. 541

D

Dalea, V. 1-3, p. 53
Damian, G. 6-7, p. 313
Dăneţ, A. F. 1-3, p. 87
Diaconescu, V. 1-3, p. 111
Diaconu, E. 8-9, p. 388
Drăgan, S. 10-12, p. 565
Dumitru, V. 10-12, p. 541

E

Enescu, C. 10-12, p. 517

F

Fărăianu, C. 1-3, p.38
Filimon, C. 1-3, p.117; 8-9, p.443
Filipescu, L. 10-12, p.524
Floarea, O. 8-9, p.411; 10-12, p.553
Florescu, M. 10-12, p.573
Floriţa, C. 8-9, p.383
Floriţa, S. 8-9, p.383

G

Galasiu, I. 10-12, p.533
Galasiu, R. 10-12, p.533
Găburici, M. 1-3, p.128
Georgescu, O. 8-9, p.449; 10-12, p.565
Gheorghe, A. 4-5, p.229
Grigoriu, I. 1-3, p.83; 6-7, p.319

H

Havrincea, I. 8-9, p.383

I

Iatan, R.I. 1-3, p.117; 8-9, p.443
Ibraheam, N.N. 1-3, p.27
Icobeţ, B. 6-7, p.325
Ionescu, E. 10-12, p.498
Ionescu, G. 8-9, p.420
Ionescu, I. 8-9, p.402
Ionescu, S. 1-3, p.38
Ionete, M. 10-12, p.565
Ioniţă, L. 8-9, p.424; 10-12, p.527
Iordan, A. 4-5, p.229
Iovi, A. 10-12, p.521
Iovu, M. 10-12, p.498
Ivănuş, G. 6-7, p.313

J

Jianu, D. 4-5, p.213
Jinescu, G. 6-7, p.325; 10-12, p.536
Jinescu, V.V. 4-5, p.241; 10-12, p.558
Jugănaru, E. 8-9, p.383

K

Kékédy, L. 1-3, p.97; 4-5, p.237
Kohn, D. 10-12, p.553
Kriza, A. 10-12, p.514

L

Lăzărescu, A. 1-3, p.92
Lingvay, I. 10-12, p.553
Löwy, D.A. 4-5, p.232
Lungu, M. 10-12, p.533
Lupuţiu, I. 8-9, p.449

M

Magyar, L. 1-3, p.63; 4-5, p.201
Marinescu, D. 10-12, p.514
Marinescu, F. 1-3, p.44; 6-7, p.283
Marinoiu, V. 8-9, p.437
Matei, F. 8-9, p.420
Matei, V. 1-3, p.106
Maurer, E. 4-5, p.206
Mâşu, S. 1-3, p.53
Mătieş, M. 8-9, p.383
Micu, O. 8-9, p.455
Mihai, M. 8-9, p.411; 10-12, p.553
Mihaiu, S. 8-9, p.406
Moraru, M. 10-12, p.553
Munteanu, O. 4-5, p.217; 8-9, p 424; 10-12, p.527
Mutihac, L. 1-3, p.44; 6-7, p.283

N

Nagy, I. 4-5, p.217; p.8-9, p.424; 10-12, p.527
Nasr, H. 1-3, p.27
Nechifor, G. 8-9, p.394
Nechifor, M. 8-9, p.394
Nedelcu, G. 1-3, p.21; 4-5, p.177; 4-5, p.182; 6-7, p.273; 8-9, p.377
Negoescu, E. 6-7, p.336
Nicola, S. 6-7, p.313
Nicolescu, I.V. 1-3, p.21; 4-5, p.177; 4-5, p.182; 6-7, p.273; 8-9, p.377
Niţă, M. 6-7, p.336

O

Olteanu, B. 1-3, p.13
Onofrei, A. 4-5, p.198
Oprişan, F. 8-9, p.455
Ostapovici, E. 8-9, p.388

P

Papadopol, E. 10-12, p.504
Paraschiv, N. 8-9, p.437
Paraschivescu, V. 8-9, p.420
Pavel, A. 1-3, p.122
Păcurariu, C. 8-9, p.465
Păunescu, M. 4-5, p.241; 10-12, p.558
Pătruţ, A. 4-5, p.232
Petrescu, S. 6-7, p.293
Petrescu, V. 6-7, p.293
Pică, E.M. 1-3, p.97; 4-5, p.237
Pincovschi, E. 1-3, p.67; 6-7, p.304
Pîrvan, I. 1-3, p.111
Plonski, I.H. 6-7, p.340
Pode, R. 10-12, p.521
Pode, V. 10-12. p.521
Pomoje-Marcu, R. 4-5, p.201
Ponoran, I. 4-5, p.187
Popa, A. 1-3, p.128; 8-9, p.416
Popa, E. 1-3, p.38
Popa, G.D. 1-3, p.5
Popa, N. 10-12, p.514
Popescu, A. 10-12, p.517
Popescu, G. 8-9, p.394; 10-12, p.517
Popescu, M. 10-12, p.524
Popovici, E. 8-9, p.416
Poraicu, M. 8-9, p.465
Prejmereanu, I. 1-3, p.34; 4-5, p.187
Puricel, E. 1-3, p.44

R

Radcenco, V. 1-3, p.74
Radu, M. 6-7, p.325; 10-12, p.536
Rădulescu, M. 1-3, p.111
Rădulescu, S. 1-3, p.38; 1-3, p.44; 6-7, p.283
Răileanu, M. 8-9, p.406
Roman, I. 1-3, p.106
Rusănescu, G. 1-3, p.44

S

Sandu, I. 4-5, p.226
Savu, D. 6-7, p.279
Sârbu, p. 4-5, p.194
Săcărescu, B. 4-5, p.206
Sălcianu, I. 1-3, p.67
Săndulescu, V. 1-3, p.34
Săvescu, V. 8-9, p.402
Siminiceanu, I. 1-3, p.83; 6-7, p.319
Simoiu, L. 8-9, p.402
Soare, G. 6-7, p.308

Spoitu, C. 4-5, p.217
Stan, M. 8-9, p.406
Stanciu, D.R. 10-12, p.570
Stăncioiu, C. 1-3, p.44; 6-7, p.283
Stoica, L. 1-3, p.63; 4-5, p.201
Stoica, M. 10-12, p.565
Strătulă, C. 1-3, p.122
Székely, G. 4-5, p.206

Ş

Şora, M. 10-12, p.533
Ştefan, A. 1-3, p.58; 6-7, p.325
Ştefan, T. 1-3, p.111;
Ştefănescu, M. 4-5, p.241; 10-12, p.558
Sternberg, S. 6-7, p.288; 6-7, p.296

T

Tacă, C. 4-5, p.241; 10-12, p.558
Toader, M. 6-7, p.340
Tudorache, E. 8-9, p.411

U

Ungureanu, M. 6-7, p. 288

V

Vasile, A. 8-9, p.416
Vasilescu, G. 10-12, p.524
Vasilescu, P. 10-12, p.541
Vlad, F. 8-9, p.411
Vlase, A. 8-9, p.388
Vlase, C. 8-9, p.388
Vlădea, R. 1-3, p.53
Vlădescu, L. 1-3, p.38; 4-5, p.229; 6-7, p.332; 8-9, p.392
Vilics, T. 8-9, p.383
Vodnár, I. 1-3, p.711
Vueric, E. 6-7, p.279

Z

Zaharescu, M. 8-9, p.406
Zglimbea, L. 8-9, p.392

Index alfabetic pe subiecte pe anul 1991

A

Acetonă, date de echilibru lichid-vapori în sistemele binare cu crotonaldehidă şi acid acetic, 8-9, 402
Acid acetic, date echilibru lichid-vapori în sistemele binare cu crotonaldehidă, 8-9, 402
Agenţi tensioactivi cationici, utilizarea heteropolianionilor în titrimetria lor, 4-5, 232
Albitori optici, denumire, 1-3, 34
Albitori optici, bazele fizice de acţiune, 4-5, 187
Aliaje de magneziu, potenţial de electrod la oxidare chimică, 1-3, 106
Aliajul Zy-4, coroziune în prezenţa ionului de fluor, 1-3, 111
Amine terţiare, aspecte privind sinteza lor ca materii prime pentru auxiliari textili, 4-5, 194
Amoniac, sinteza în reactoare catalitice, 1-3, 83
Amoniac, aspecte energetice privind tehnologiile de fabricare, 4-5, 213
Amoniac, modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteză, 6-7, 319
Amoxicilină, procedeu de sinteză şi izolare-purificare, 8-9, 388
Anioni, polivinilici, determinarea gradului de polimerizare, 8-9, 406
Antracen, optimizarea separării prin extracţie, 6-7, 279
Ape reziduale, separarea şi determinarea mercurului, 1-3, 87
Ape fenolice, aspecte privind coroziunea la instalaţiile de epurare biologică, 10-12, 565
Ape reziduale, de la fabricarea fenolului, 1-3, 92
Ape uzate, reţinerea ionilor fosfat pe zeoliţi sintetici A şi X în diverse forme cationice, 8-9, 416
Asamblări cu flanşe şi cleme, metodologia de calcul, 1-3, 117; 8-9, 443
Asamblări cu flanşe dreptunghiulare, metodologie de calcul, 4-5, 241; 10-12, 558
Auxiliari textili, materii prime pentru obţinerea lor, 4-5, 194

B

Bisnitrofenilarileteri, 10-12, 498
Butadienă, catalizatori pentru obţinerea sa, 1-3, 21; 4-5, 177, 182; 6-7, 27; 8-9, 377
Butilbenzeni, obţinere şi acilare în prezenţa halogenurilor de aluminiu, 4-5, 198

C

Calorimetrie, determinări calorimetrice ale proprietăţilor unor sisteme topite în vederea stocării termice a energiei, 6-7, 293
Carbonat de calciu, mecanismul creşterii solubilităţii în soluţii de săruri de amoniu, 6-7, 296
Catalază, deşeuri de micelii rezultate din procesul de fabricare a penicilinei G, 1-3, 38
Catalază, recuperare din reziduuri de micelii cu ajutorul răşinilor schimbătoare de ioni, 4-5, 229
Catalază recuperată din reziduuri de micelii prin demineralizare, 6-7, 332
Catalază din reziduuri de micelii recuperată cu ajutorul sitelor moleculare, 8-9, 424
Catalizatori de ferită de magneziu pentru oxidehidrogenarea n-butenelor la butadienă, 1-3, 21; 4-5, 177, 182; 6-7, 273; 8-9, 377
Catalizatori pe bază de Pt la îmbogăţirea gazelor cu etilenă-propilenă, 1-3, 27
Catalitică, modelarea matematică a reactoarelor, 1-3, 83
Centrale nuclearo-energetice tip PHWR, metodă de decontaminare a componentelor din oţel carbon, 6-7, 340
Cicloten, obţinere, 1-3, 44
Clorosodice, separare şi determinare mercur, 1-3, 87
Coloranţi tip Cottestren, separare, 1-3, 128
Coroziunea aliajului Zy-4 în prezenţa aliajului de fluor, 1-3, 111
Cobalt, determinarea cinetică cu ajutorul unui senzor electrochimic pentru oxigen, 8-9, 420
Comunicaţii, creşterea eficienţei ≡ prin vizualizare, 10-12, 570
Conductivitatea electrică în soluţii electrolitice cu amestecuri miscibile apă-solvent neapos, 10-12, 504
Coroziunea îmbinărilor sudate ale recipientelor, 8-9, 449
Cromatografie în fază gazoasă, caracterizarea apelor reziduale provenite de la fabricarea fenolului, 1-3, 92
Cromatografie pe strat subţire, faze staţionare, 1-3, 128
Cromatografie în fază gazoasă, aplicaţii pentru determinarea masei moleculare a unor polietilenglicoli indigeni, 6-7, 336
Crotonaldehidă, date de echilibru lichid-vapori în sistemele binare cu acetonă şi acid acetic, 8-9, 402
Cupru, flotaţie cu colectori anionici, 1-3, 63; 4-5, 201

D

Detergenţi granulaţi, reducerea conţinutului de tripolifosfat de sodiu prin optimizarea datelor, 4-5, 206
Diacetonalcool, influenţa diferiţilor parametri în reacţia de hidrogenare catalitică la hexilenglicol, 8-9, 383
Dioxid de sulf, reducere cu hidrogen sulfurat, 1-3, 67
Dioxid de sulf, recuperare din gazele industriale, 1-3, 71

E

Efectele antietropice ale dezvoltării ingineriei chimice şi biochimice, I, 10-12, 485
Electrochimice, studiul comportării ceramicii pe bază de SnO_2 în apă de mare, 10-12, 533
Electrochimice, metode şi electrod - sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii, 10-12, 504
Electrod de aur, studiu cronopotenţiometric, 1-3, 97
Electrod de cărbune pastă, studiu cronopotenţiometric al reducerii oxigenului, 4-5, 237

Electroliză, reducerea conţinutului de fier în saramura utilizată în instalaţiile industriale, 10-12, 517
Etalon de clor, obţinere, 1-3, 102
Etalon de hidrogen sulfurat, obţinere, 1-3, 102

F

Fenol, ape reziduale de la fabricarea acestuia, 1-3, 92
Ferită de magneziu, în calitate de catalizator, 1-3, 21; 4-5, 177, 182; 6-7, 273; 8-9, 377
Fierbere nucleată, un nou mecanism al transferului termic, 6-7, 308
Filtrarea, modele fizice, condiţii de separare, 10-12, 533
Flotaţia cuprului cu colectori anionici, 1-3, 63; 4-5, 201

G

Gaz metan, reactor de cracare cu vapori de apă, 4-5, 217
Gudron de lemn, prelucrare, 1-3, 44; 6-7, 283

H

Halogenură de aluminiu, catalizator pentru obţinerea butilbenzenilor, 4-5, 198
Hexilenglicol, studiul influenţei diferiţilor parametri în reacţia de hidrogenare catalitică a diacetonalcoolului, 8-9, 383
Hidrogenare catalitică a diacetonalcoolului la hexilenglicol, 8-9, 383

I

Inginerie chimică şi biochimică, efectele antientropice ale dezvoltării , I, 10-12, 485

Î

Îngrăşăminte chimice, rezistenţa mecanică a îngrăşămintelor granulate, 10-12, 524
Îngrăşăminte lichide cu azot, prevenirea efectelor de coroziune, 8-9, 455
Inhibitori de coroziune, utilizarea la prevenirea efectelor de coroziune în soluţii de îngrăşăminte lichide cu azot, 8-9, 455
Izobutiraldehidă, cinetica oxidării în fază lichidă, cu sulfat de ceriu, 8-9, 465

M

Maltol, obţinere, 1-3, 44
Mecanice, amestecarea sistemelor eterogene solid-lichid cu dispozitive mecanice rotative, 10-12, 536
Mecanismul dizolvării anodice a unor metale în medii apoase şi neapoase, 6-7, 296
Membrane lichide, 1-3, 53
Membrane polimerice modificate în procesele de separare, 8-9, 394
Mercur, separare şi determinare în industria clorosodică, 1-3, 87
Model matematic pentru stratul fluidizat neizoterm, 6-7, 313
Modelarea matematică a reactoarelor catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului, 6-7, 319

N

Nichel, studiul experimental al recuperării din catalizatori uzaţi, 8-9, 411

O

Oxidare anodică, calculul curbelor I-E în procese controlate de absorbţie şi transfer de sarcină în regim staţionar, 6-7, 288
Oxigen, reducere pe electrod de aur, 1-3, 97
Oxigen, reducere pe electrod de cărbune pastă, 4-5, 237
Oxizi de azot, cinetica absorbţiei în soluţii de uree, 10-12, 527

P

Păcură, prelucrare, 1-3, 13
Penicilină G, deşeuri de micelii din procesul de fabricare, 1-3, 38
Piroliză în două trepte catalizată de metale, 1-3, 27
Platina în calitate de catalizator, 1-3, 27
Polimer-polimer, termodinamica miscibilităţii, 10-12, 490
Polietilenglicoli, aplicaţii ale cromatografiei în fază gazoasă pentru determinarea masei moleculare, 6-7, 336
Polimerizarea ionică, caracterizarea distribuţiei de mase moleculare (DMM) 1-3, 58
Politropia generalizată, principiul conservării energiei, 1-3, 74
Poluare aer în mediu urban, emisiile autovehiculelor, 1-3, 5
Propenă de chimizare, sistem automat evoluat pentru procesul de separare, 8-9, 437

R

Răşini schimbătoare de ioni, folosite la demineralizarea catalazei recuperate din reziduuri de micelii, 6-7, 332
Reactor de cracare gaz metan cu vapori de apă, 4-5, 217
Reactoare catalitice cu straturi pentru sinteza amoniacului, modelarea matematică, 6-7, 319
Reactoare gaz-lichid cu umplutură udată, model matematic, 8-9, 424
Recipiente neşicanate prevăzute cu dispozitive mecanice de amestecare, algoritm de dimensionare tehnologică, 6-7, 325
Resurse naturale, preocupări academice pentru valorificarea ≅ ale României în domeniul chimiei, 10-12, 573
Rezervor tehnologic, avarierea în exploatare, 1-3, 122

S

Site moleculare, folosite în procesul de recuperare a catalazei din reziduuri de micelii, 8-9, 392
Site moleculare NaX, faze staţionare în cromatografia pe strat subţire, 1-3, 128
Sulfat de ceriu, la oxidarea în fază lichidă a izobutiraldehidei, 8-9, 465

T

Termodinamice, estimarea proprietăţilor ≅ ale amestecurilor cu ajutorul calculatorului personal, 10-12, 541
Tripolifosfat de sodiu, posibilităţi de reducere a conţinutului acestuia în detergenţii granulaţi, 4-5, 206
Tuf vulcanic, studii asupra capacităţii de adsorbţie a ionului amoniu pe ≅ modificat chimic, 10-12, 521

Ţ

Ţiţei, prelucrare, 1-3, 13

U

Ultrasonoliza sistemului bifazic clorură de Co(II)-apă-tetraclorură de carbon-2,9- dimetil-1, 10-fenantrolină, 10-12, 514
Uree, efectul micronutrienţilor asupra stabilităţii granulelor de ≅, 10-12, 524
Uree, cinetica absorbţiei oxizilor de azot, 10-12, 524

Z

Zeoliţi sintetici A şi X în diverse forme cationice, 8-9, 416

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, sector VI, 77131, C.P. 12 – 202, telefon 37.25.93. sau 37.65.00. int. 148, cont virament 301.45.07.01., B.C. Română, filiala sector VI.
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei.

SOFTCHIM S.R.L. JORDAN
Tehnoredactare computerizată:
Camelia Pavelescu

- ✓ INFOR
- ✓ INGIN
- ✓ MARKE
- ✓ PUBLI
- ✓ COMER

ASTRES

Prodimex Srl

MATICA
PRIE
TING
CITATE
TO

INSTITUTUL DE METALE NEFEROASE SI RARE

-SOCIETATE COMERCIALA PE ACTIUNI-

BUCURESTI 73957 ·B-DUL BIRUINTEI 102 ·SECTOR 2 ·ADRESA TELEGRAFICA I.ME.NE.RE.
·TELEX 11614 ·TELEFON 28.30.20 ; 11.94.90

INMATRICULAT LA CAMERA DE COMERT SI INDUSTRIE A ROMANIEI IN REGISTRUL COMERTULUI SUB NR. 40/889/1991
CU VALOARE CAPITAL SOCIAL : 135,4 MIL. LEI

Societatea IMNR S.A. Bucuresti este un institut cu profil de cercetare,proiectare, productie in domeniul metalurgiei neferoase.

Societatea IMNR S.A. dispune de ateliere de proiectare, sectii de productie, laboratoare de cercetare, incluzind si laboratoare moderne de analize chimice, fizico-chimice si structurale.

1992 MAJ 2 11

IMNR

S.A.

Dispunind de o dotare moderna in domeniul testarii compozitiei chimice: spectrometrie de emisie optica (OES) si de plasma (DCP si ICP), spectrometrie de absorbtie atomica (AAS), spectrometrie de fluorescenta RX (SRF), in laboratoarele noastre se pot executa:

- **analize privind compozitia chimica si structura materialelor si produselor rezultate in procesele tehnologice din metalurgia feroasa si neferoasa;**
- **studii asupra interferentelor chimice si spectrale aferente oricarei matrice;**
- **determinarea precisa a continutului de gaze in produse metalice si nemetalice (C,S,O,N);**
- **determinarea continutului de paminturi rare in diverse matrice.**

Aparatura existenta in dotarea noastra permite executarea unor determinari de compozitie si in alte domenii decit cele mentionate.

Nu ezitati !

Contactati-ne pentru orice tema care va intereseaza !

Bucuresti-Romania
martie-aprilie 1992
vol.43-pag.105-200
Chem.Abs.:
RCBUAU 43(3-4)-105-200(1992)

CHIMINFORM DATA S.A.

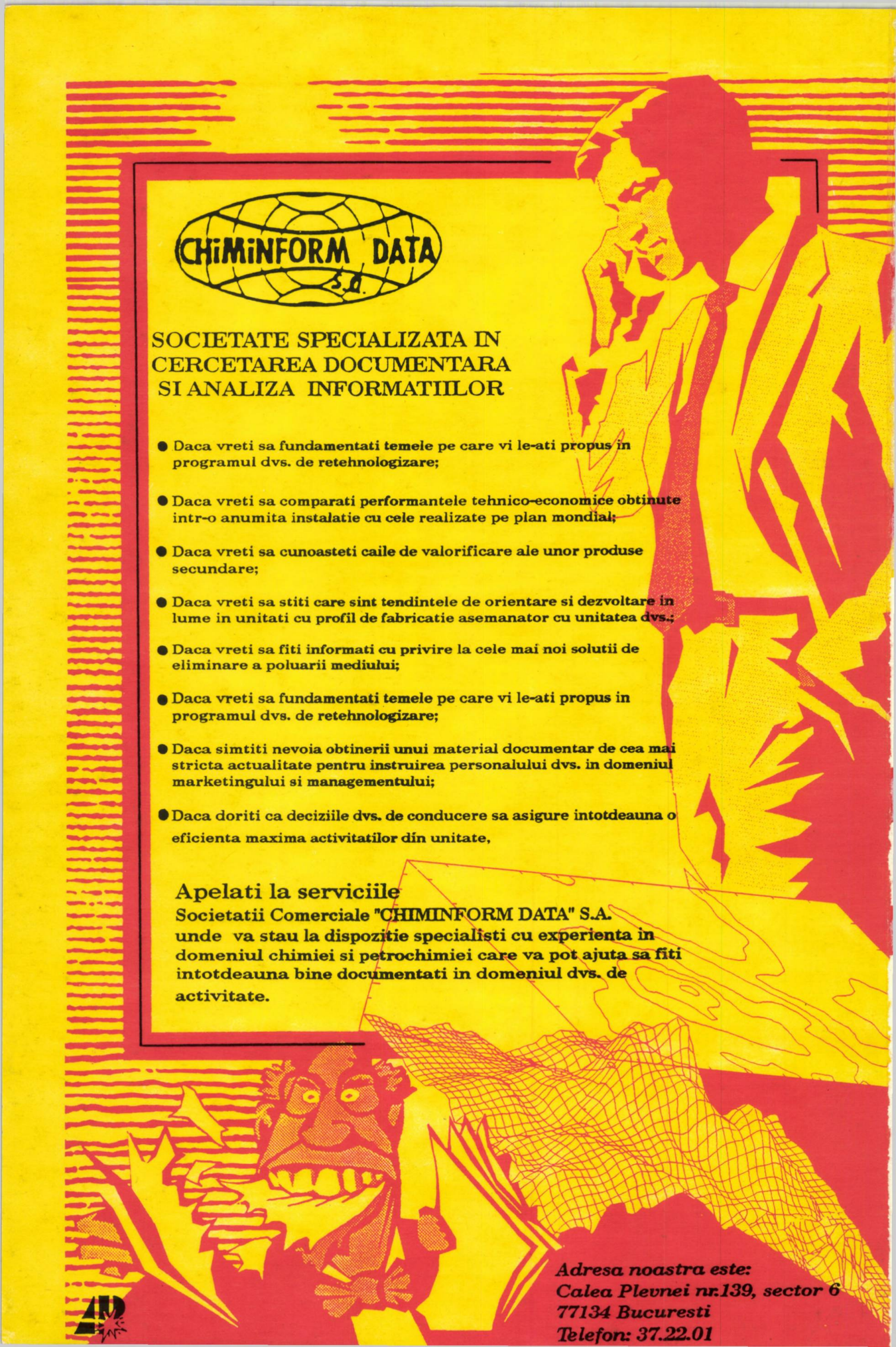
Regenerarea uleiurilor uzate
Valorificarea minereurilor de sulf
Membrane din acetat de celuloza
Filtrarea in cimp ultrasonic
ELL pentru sisteme ternare
Electroliti suport in polarografie
Inhibitori de coroziune

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ
MARKETING-MANAGEMENT
RECENZII

3-4 '92

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949



CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATA IN CERCETAREA DOCUMENTARA SI ANALIZA INFORMATIILOR

- Daca vreti sa fundamentati temele pe care vi le-ati propus in programul dvs. de retehnologizare;
- Daca vreti sa comparati performantele tehnico-economice obtinute intr-o anumita instalatie cu cele realizate pe plan mondial;
- Daca vreti sa cunoasteti caile de valorificare ale unor produse secundare;
- Daca vreti sa stiti care sint tendintele de orientare si dezvoltare in lume in unitati cu profil de fabricatie asemanator cu unitatea dvs.;
- Daca vreti sa fiti informati cu privire la cele mai noi solutii de eliminare a poluarii mediului;
- Daca vreti sa fundamentati temele pe care vi le-ati propus in programul dvs. de retehnologizare;
- Daca simtiti nevoia obtinerii unui material documentar de cea mai stricta actualitate pentru instruirea personalului dvs. in domeniul marketingului si managementului;
- Daca doriti ca deciziile dvs. de conducere sa asigure intotdeauna o eficienta maxima activitatilor din unitate,

Apelati la serviciile
Societatii Comerciale "CHIMINFORM DATA" S.A.
unde va stau la dispozitie specialisti cu experienta in domeniul chimiei si petrochimiei care va pot ajuta sa fiti intotdeauna bine documentati in domeniul dvs. de activitate.

Adresa noastra este:
Calea Plevnei nr.139, sector 6
77134 Bucuresti
Telefon: 37.22.01

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL ÎNVĂŢĂMÂNTULUI ŞI ŞTIINŢEI

ORSZÁGOS MŰSZAKI ÉS KÖZGAZDASÁGI KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS 1993

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ● România

martie – aprilie 1992
vol. 43, pag. 105 – 200
Chem. Abs.:
RCBUAU 43 (3 – 4) 105 – 200 (1992)

3 – 4

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

RADU ACATRINEI; EMILIAN ANGELESCU; VIRGILIU BĂNCILĂ; GHEORGHE BRANIŞTE; VIORICA DOBRESCU; MIRCEA GHEORGHIU; ANDREI GRIGORESCU; EMIL GEORGESCU; IONEL HAIDUC; GRIGORE HARJA; VALERIU JINESCU; DUMITRU MARGHITA; LUCIAN MOŢIU; TEODOR MĂCEAN; ADRIAN MĂGUREANU; OLIVIU POPA; IOAN PREJMEREANU; MARIN RĂMNEANŢU; CORNEL TODIREANU; RODICA VÎLCU; RADU VLĂDEA; ION ZGÎIA; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

A.STOICA
Progrese în utilizarea uleiurilor uzate 109

L.PAPAHAGI, R.AVRAM, D.SAVU, I.DUŢĂ şi C.CRISTESCU
Influenţa catalizatorilor în distribuţia produşilor de oxidare a n-alcanilor 113

D.CIOROIANU, I.IONESCU, V.SĂVESCU şi L.MEHEDINŢEANU
Date de echilibru lichid - lichid pentru sisteme ternare formate din apă, 2-metil- 5-etilpiridină, 2-metilpiridină, 4-metilpiridină 117

P.V.MERCEA
Permeaţia gazelor prin membrane asimetrice de acetat de celuloză 121

M.BELCU şi E.PINCOVSCHI
Solubilitatea limită a carbonatului de calciu în soluţii de săruri de amoniu 129

O.FLOAREA şi R.DIMA
Valorificarea minereurilor de sulf I. Procedee de valorificare a minereurilor de sulf 132

M.ŞORA, I.DAVID şi I.ŞORA
Separarea suspensiilor solid - lichid prin filtrare în cîmp ultrasonic 135

C.PĂTRĂŞCIOIU, I.PRECUP, E.EFTIMIE şi O.BADEA
Modelarea procesului de extracţie în contracurent a aromatelor din amestecurile complexe 141

R.Z.TUDOSE şi A.BĂCĂOANU
Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafaţă încălzită II. Modelarea stadiului de încălzire a materialului 147

T.ŞTEFAN, E.O.POPA şi G.E.BAIULESCU
Importanţa electrolitului suport în determinările polarografice 155

L.M.BĂLOIU, A.ANGELESCU, M.IONESCU şi N.GUŞATU
Contribuţii la caracterizarea analitică a produselor pe bază de acizi alchilnaftalin sulfonici 158

F.VLAD
Analiza gaz - cromatografică a unor amestecuri rezultate de la mononitrarea toluenului şi etilbenzenului 162

M.STOICA şi S.ALEXE
Dozări prin spectroscopie în infraroşu ale unor substanţe organice. Prelucrarea numerică a determinărilor cantitative prin metoda liniei de bază 167

S.CREŢU, M.TOMESCU, E.KRAFT şi M.IONESCU
Efecte inhibitoare de coroziune determinate de derivaţii cuaternari de amoniu ai piridinei şi chinolinei I 171

Biotehnologie 175 ● Brevete 120, 128, 154, 174 ● Conjunctură economică 184 ● Documentare 193 ● Informaţii tehnico-ştiinţifice 189 ● Marketing–Management 180 ● Recenzii 116

INHALT

A.STOICA
Fortschritte auf dem Gebiet der Anwendung der Altöle 109

L.PAPAHAGI, R.AVRAM, D.SAVU, I.DUŢĂ, C.CRISTESCU
Einwirkung der Katalysatoren auf die Verteilung der Oxidationsprodukte der n-Alkane 113

D.CIOROIANU, I.IONESCU, V.SĂVESCU,
L.MEHEDINŢEANU
Flüsing-flüssing Gleichgewichtsdaten für ternäre Systeme welche aus Wasser, 2.methyl-5 Epyridin, 2-Methylpiridin, 4-Methylpiridin besteken 117

P.V.MERCEA
Gasdurchlässigkeit bei nichtsymetrichen Membranen aus Zelluloseazetat 121

M.BELCU, E.PINCOVSCHI
Grenzlöslichkeit des Kalziumkarbonats in Ammoniumsalzlösungen 129

O.FLOREA, R.DIMA
Verwertung der Schwefelmineralien,I.Verfahren zur Verwertung der Schwefelmineralien 132

M.ŞORA, I.DAVID, I.ŞORA
Abtrennung der fest-flüssig Niederschläge durch Filtrierung im Ultraschallfeld 135

C.PĂTRĂŞCIOIU, I.PRECUP, E.EFTIMIE, O.BADEA
Modellierung des Extraktiosprozesses der aromatischen Verbinlungen im Gegenstrom aus Komplexmischungen 141

R.Z.TUDOSE, A.BĂCĂOANU
Trocknung der Materialien durch unmittelbaren Kontakt mit einer Erwärmten Oberfläche.11.Modellierung des Stadiums der Erwärmung des Materials 147

T.ŞTEFAN, E.O.POPA, G.E.BAIULESCU
Die Bedeutung des Trägerelektrolyts bei den polarographischen Bestimmungen 155

L.M.BĂLOIU, A.ANGELESCU, M.IONESCU
Beiträge zur analytischen Charakterisierung der Produkte auf Grund von Alkylphenalinsulphonischen Säuren 158

F.VLAD
Gaschromatographische Analyse betreffend einige, bei der Monotitrierung des Tolouls und des Athylbenzols entstandenen Gemische 162

SOMMAIRE

A.STOICA
Progrès dans l'utilisation des huiles usées 109

L.PAPAHAGI, R.AVRAM, D.SAVU, I.DUŢĂ, C.CRISTESCU
Influence des catalyseurs dans la distribution des produits d'oxydation des n-alcanes 113

D.CIOROIANU, I.IONESCU, V.SĂVESCU,
L.MEHEDINŢEANU
Données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires formés de l'eau, 2-méthyle-5 éthylepyridine, 2-méthylepyridine, 4-méthylepyridine 117

P.V.MERCEA
Perméation des gaz par membranes asymétriques d'acétate de cellulose 121

M.BELCU, E.PINCOVSCHI
Solubilité limite du carbonate de calcium en solutions de sels d'ammonium 129

O.FLOAREA, R.DIMA
Valorisation des minérais de soufre.I. Procédés de valorisation des minérais de soufre 132

M.ŞORA, I.DAVID, I.ŞORA
Séparation des suspensions solide-liquide par filtration dans un champs ultra-sonique 135

C.PĂTRĂŞCIOIU, I.PRECUP, E.EFTIMIE, O.BADEA
Modelage du processus d'extraction en contracurant des aromates des mélanges complexes 141

R.Z.TUDOSE, A.BĂCĂOANU
Séchage des matériaux par contact direct avec une surface chauffée.II
Modelage du stade de chauffage du matériel 147

T.ŞTEFAN, E.O.POPA, G.E.BAIULESCU
Importance de l'électrolyte support dans les déterminations polarographiques 155

L.M.BĂLOIU, A.ANGELESCU, M.IONESCU
Contributions à la caractérisation analytique des produits à base d'acides alkylnaphtaline sulfoniques 158

F.VLAD
Analyse gaz-Chromatographique de quelque mélanges résultés du monotitrage du toluéne et éthylebenzène 162

M.STOICA, S.ALEXE
Dosierung einiger organischen Stoffen durch Infrarotspektroskopie.
Numerische Bearbeitung der quantitativen Bestimmungen anhand der Methode der Grundlinie 167

S.CREŢU, M.TOMESCU, E.KRAFT, M.IONESCU
Hemmung der Korrosion anhand der quaternären Ammoniumderivate des Pyridins und des Chinolins 1 171

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139,
C.P. 12 – 202, România

M.STOICA, S.ALEXE
Dosages par spectroscopie en IR de quelques substances organiques.
Traitement numérique des déterminations quantitatives par la méthode de la ligne de base 167

S.CREŢU, M.TOMESCU, E.KRAFT, M.IONESCU
Effects inhibiteurs de corrosion, déterminés par les dérivés quaternaires d'ammonium de la pyridine et de la quinoline 171

Les personnes désirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresserà:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139,
C.P. 12 – 202, România

CONTENTS

A.STOICA
Advances in the Used Oils Reutilization 109

L.PAPAHAGI, R.AVRAM, D.SAVU, I.DUŢĂ, C.CRISTESCU
Catalysts Influence in the n-Alkanes Oxidation Products Distribution 113

D.CIOROIANU, I.IONESCU, V.SĂVESCU,
L.MEHEDINŢEANU
Liquid-Liquid Equilibrium Data for Ternary Systems Made up of Water, 2-Methyl-5-Ethylpyridine, 2-Methylpyridine, 4-Methylpyridine 117

P.V.MERCEA
Gas Permeation through Asymmetrical Cellulose Acetate Membranes 121

M.BELCU, E.PINCOVSCHI
Calcium Carbonate Limited Solubility in Ammonium Salts Solutions 129

O.FLOAREA, R.DIMA
Sulphur Ore Processing I. Procedures Used to Render Volcanic Ores a Higher Value 132

M.SORA, I.DAVID, I.SORA
Solid - Liquid Suspensions Separation by Filtering It in an Ultrasonic Field 135

СОДЕРЖАНИЕ

А.СТОИКА
Прогрессывиспользованииотработанныхмасел 109

Л.ПАПАХАДХИ, Р.АВРАМ, Д.САВУ, И.ИОНЕСКУ, В.СЭВЕСКУ
Влияние катализаторов в распредении окисленных соединенийун-алканов 113

Д.ЧЁРОЯНУ, В.СЭВЕСКУ, Л.МЕХЕДИНЦЯНУ
Равновесные данные жидкостъ-жидкостъ в тернарных системах с водой, 2-метилпиридином, 4-метилпиридином 117

Л.В.МЕРЧЯ
Газопроницаемостъ через асимметрические оболочки ацетатцеллюлозы 121

М.БЕЛКУ, Е.ПИНКОВСКИ
Прелъное растворимостъ карбоната калъция в растворахаммоннийнойсоли 129

С. ФЛОАРЯ, Р. ДИМА
Исполъзование серной руды I.Приёмы исполъзования сернойруды 132

М. СОРА, И. ДАВИД, И.СОРА
Выделение суспензий твердое тело-жидкостъ филътрованием в улътразвуковом поле 135

C.PATRASCIOIU, I.PRECUP, E.EFTIMIE, O BADEA

Modelling the Process for Aromatics Counter - Current Extraction from Complex Mixtures 141

R.Z. TUDOSE, A. BĂCĂOANU

Materials Drying by Direct Contact with a Heated Surface. II. Heating Step Modelling 147

T.STEFAN, E.O.POPA, G.E.BAIULESCU

Carrier - Electrolyte Importance in Polarographic Determinations 155

L.M.BALOIU, A.ANGELESCU, M.IONESCU, N.GUSATU

Contributions to the Analytical Characterization of the Alkyl - Naphthalene - Sulphonic Acids 158

F.VLAD

Gas - Chromatographic Analysis of Sone Mixtures Resulting from Toluene and Ethylbenzene Mononitration 162

M.STOICA, S.ALEXE

Organic Substances Dosage by Infrared Spectroscopy. Quantitative Determinations Numerical Processing by the Base Line Method 167

S.CRETU, M.TOMESCU, E.KRAFT, M.IONESCU

Corrossion - Inhibiting Effects of the Pyridine and Quinoline Quaternary Ammonium Derivates 171

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea plevnei, nr. 139, C.P. 12 – 202, România

К.ЛЗТРЗШЧЁЮ, И.ЛРЕКУЛ, Б Е.ЕФТМИЕ, О.БАДА

Моделирование процесса экстракции в противотоке у аромат из комплексных смеси 141

Р.З. ТУДОСЕ, А. БЗКЗОАНУ

Просушивание веществ прямом контактом с нагретой поверхностью II. Моделирование стадии нагрева вещества 147

Т. ШТЕФАН, Е.О.ЛОПА, Д Ж.Е. БАЙУЛЕСКУ

Значение электролита подкладки у полярографтческих определений 155

Л.М.БЗЛОЫ, А.АНД ЖЕЛЕСКУ, М.ИОНЕСКУ

Вклад, в аналитической характеристики вещества на основевалкилнафталинсулъфоновыжислот 158

Ф.ВЛАД

Анализ газовой хроматографии смесей, полученые моноитрацией толуола и этилбензола 162

М.СТОЙКА, С.АЛЕКСЕ

Дозирование ИК спетроскопией некоторых органических веществ. Численная обработка количественныхопределенийметодомосновнойполосы 167

С.КРЕЦУ, М.ТОМЕСКУ, Е. КРАФТ, М. ИОНЕСКУ

Замедлителъные действия коррозии от аммиачных четвертичных ответвлений у пиридина и хинолина I. 171

Желающие вступить в переписку с авторами могут обратиться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12 – 202, România

ADRIAN STOICA

Progrese în utilizarea uleiurilor uzate

C.Z. : 665.383

The possibility of reusing the wastes and used materials, in a world of limited raw materials resources, has become a first rate target of the modern industry. Consequently, re-refining the used oils is included among the steps taken towards environment protection, and the reduction of the dependence on the crude oil sources. This paper presents some recent advances in the reutilization of the used oils.

Повторное использование отработанных веществ и отходов в ограниченном мире сырья стало передовой отраслью современной промышленности. Записываются меры защиты окружающей среды, перерафинирование отработанных масел одновременно с сокращением зависимости от источников нефти. Статья представлет некоторые новые прогрессы использования отработанных масел

În lumea contemporană se desfăşoară, o activitate conştientă şi din ce în ce mai susţinută financiar pentru protecţia mediului ambiant.

Soluţionarea acestor probleme se realizează prin perfecţionarea continuă a tehnologiilor în scopul reducerii emisiilor poluante şi a deşeurilor. Totodată, reutilizarea (reciclarea) materialelor uzate şi a deşeurilor într-o lume cu resurse limitate de materii prime a devenit un segment important al industriei moderne.

În acest articol se prezintă unele din progresele recent realizate în lume în utilizarea uleiurilor uzate.

Consideraţii generale

Deşi uleiurile au o pondere mică faţă de totalitatea celorlalte produse petroliere (sub 2% din ţiţeiul supus prelucrării) ele au un rol deosebit în mai toate segmentele industriale, în transporturi şi servicii.

Din totalul uleiurilor consumate în lume peste 50% îl reprezintă uleiurile pentru motoare. În timpul funcţionării motoarelor uleiurile utilizate asigură absorbţia şi transportul produselor uzate rezultate din arderea combustibililor şi din uzarea pieselor motorului. Contaminanţii rezultaţi sînt menţinuţi în ulei atît timp cît nu afectează performanţele motorului. Cantităţi mici de ulei se ard în motoare, iar în situaţii accidentale se produc scurgeri de ulei. În cazul motoarelor în doi timpi uleiul introdus în motor este ars total.

Uleiurile uzate conţin hidrocarburi aromatice policiclice în mici concentraţii (unele din ele avînd o activitate recunoscut cancerigenă) şi reziduuri de metale grele provenite din uleiurile proaspete sau din procesele menţionate (ca de exemplu plumb, zinc, cupru, nichel, crom, cadmiu) [1]. Aceşti contaminanţi prezintă un risc pentru sănătatea publică. Cei care au în compoziţie arsen, cadmiu sau crom sînt cancerigeni, iar cei cu plumb crează serioase disfuncţii cerebrale [2].

Situaţia actuală

În lume se folosesc cantităţi apreciabile de uleiuri de motor şi industriale. Consumul , la nivelul anului 1989, a fost estimat la 3,22 mrd.t [2]. Din această cantitate s-au recuperat 53%, adică 1,7 mrd.t. Cantităţile de uleiuri recuperate variază de la ţară la ţară. Spre exemplu, în Statele Unite, 4,4 mil.t au fost recuperate în 1989. În Europa de vest, 2,8 mil.t de ulei au fost vîndute şi din acestea 1,5 mil.t au fost colectate. În acelaşi an în ţara noastră s-a recuperat 26,3% din uleiul consumat. Dar, nu este uşor de a colecta uleiurile uzate datorită faptului că locurile de consum sînt foarte disparate. În multe ţări s-a ajuns ca o mare cantitate (50% din uleiul consumat la autoturisme) să fie pur şi simplu pierdută în mediul ambiant. Datorită acestor cauze şi a unor "comodităţi" uleiurile uzate vor continua mulţi ani să fie un pericol pentru mediu şi pentru sănătatea publică şi de aceea a apărut ca absolut necesar îmbunătăţirea sistemelor de recuperare ale acestora [3]. În România colectarea uleiurilor uzate constituie de mulţi ani o preocupare majoră. Colectarea şi analiza uleiurilor uzate sînt reglementate de standardele de stat.

Dr. ing. ADRIAN STOICA – PECO S.A.

Sisteme de colectare

Trei factori esenţiali guvernează costul colectării [3]: procentul de ulei uzat care urmează a fi colectat; clasificarea uleiurilor uzate din punct de vedere al periculozităţii pentru mediu şi sănătatea publică; organizarea procesului de colectare.

Experienţa acumulată arată că există o creştere directă a costului colectării cu mărirea procentajului de colectare. Ultimele procente sînt cele mai scumpe.

Uleiul uzat nu este un material inert nedegradabil în timp ca sticla sau hîrtia şi este dificil din punct de vedere al biodegradabilităţii. Dar, el nu prezintă acelaşi risc ca, de exemplu, cianura de potasiu. Datorită contaminanţilor uleiurile uzate sînt clasificate în unele state din America de Nord ca deşeuri periculoase [4], în conformitate cu normele Agenţiei Americane de Protecţia Mediului [5]. Împotriva acestei clasificări s-au ridicat mulţi specialişti care au atenţionat şi asupra faptului că o clasificare excesiv de severă duce la creşterea substanţială a costului colectării.

Sistemele de colectare sînt încredinţate în diverse ţări fie unor servicii publice fie unor companii private. În paralel, în toate ţările se realizează o susţinută campanie de informare şi educare a celor care folosesc uleiurile pentru a-i face receptivi la acţiunea de colectare.

Reţelele de colectare cuprind un număr imens de staţii service (de desfacere produse petroliere), ateliere de întreţinere şi reparaţii, garaje, ateliere industriale, servicii publice, fermieri, uzine etc. De exemplu, pentru o capacitate de colectare de peste 300 000 t/an, în Statele Unite, sînt antrenate 500 000 staţii service şi 30 000 de ateliere de întreţinere şi reparaţii pentru autoturisme sau pentru industrie [4].

Obţinerea unor preţuri la uleiurile uzate colectate sub preţul de desfacere a combustibililor grei de focare reprezintă obiectivul major al reţelelor de colectare din multe ţări.

Folosirea uleiurilor uzate

Se disting două căi: calea "tentantă" de folosire a uleiurilor uzate drept combustibil şi calea "inteligentă" de nerafinare şi de refacere a calităţii originale a uleiurilor.

Conform datelor prezentate la cel de-al 13-lea Congres Mondial al Petrolului ţinut la Buenos Aires, în octombrie 1991 [2], ţările din Piaţa Comună au utilizat în 1989 uleiurile uzate în felul următor: 26% drept combustibili industriali, 21% folosite pentru ardere la mici consumatori, 28% reprelucrate şi 25% pierdute.

Statele Unite au folosit uleiurile uzate, în anul 1988, în proporţie de 58% drept combustibili şi numai 2,3% au fost reprelucrate.

Folosirea uleiurilor uzate singure sau în amestec, drept combustibili de focare, impune măsuri pentru prevenirea poluării atmosferice şi reducerea cantităţilor de cenuşă (care conţine elementele anorganice din aditivi). Pentru prevenirea amîndurora unele ţări le utilizează drept combustibili în industria cimentului.

Rerafinarea uleiurilor uzate

Rerafinarea (regenerarea) uleiurilor uzate este calea pe care se merge, în prezent, în toată lumea, din următoarele motive: se asigură protecţia mediului ambiant; se obţin uleiuri de motoare cu un preţ de cost mai mic decît cel de pe linia clasică, din ţiţei; se realizează o reducere a dependenţei faţă de sursele de ţiţei. S-au conceput şi realizat pînă în prezent mai multe tehnologii de regenerare a uleiurilor uzate dar, care, din păcate unele din ele sînt la rîndul lor, mari producătoare de gudroane acide sau de pămînturi decolorante uzate greu de valorificat [6]. În cele ce urmează, se prezintă tehnologia care stă la baza celei mai mari uzine din lume de reprelucrare a uleiurilor uzate, pusă în funcţiune la 9 iulie 1991, în S.U.A. (Chicago). Uzina are o capacitate de 300 000 t/an şi a costat 45 mil. dolari. Uzina foloseşte o tehnologie combinată de distilare în strat subţire, sub vid şi hidrotratare. Tehnologia de distilare în strat subţire permite separarea fizică a aditivilor de ulei, iar hidrotratarea asigură eliminarea tratamentelor cu acid sulfuric generatoare de mari cantităţi de deşeuri. Uleiul uzat are compoziţia din figura 1 [4]. El se compune din apa dizolvată şi solvenţi menţinuţi în soluţie de aditivi (detergenţi, dispersanţi), componenţi ai combustibililor, ulei lubrifiant, impurităţi şi nămol. Schema instalaţiei este cea din figura 2 [4]. În prima treaptă de separare atmosferică, se realizează îndepărtarea apei şi a solvenţilor uşori, iar în coloana de distilare sub vid se îndepărtează cea mai mare parte din combustibilii şi solvenţii grei. Evaporarea şi distilarea în strat subţire permite o separare bună a compuşilor grei de ulei. Ultima etapă de finisare se realizează prin hidrotratarea în două trepte cu catalizatori Ni-Mo. S-a ales soluţia cu două trepte pentru a minimaliza otrăvirea catalizatorului şi a controla calitatea produsului finit. Hidrogenarea permite îmbunătăţirea culorii, stabilităţii termice, mirosului, reducerea cantităţii de hidrocarburi aromatice polinucleare (care sînt potenţial cancerigene).

Tabelul 1

CARACTERISTICILE PROCESULUI DE RAFINARE CONTINUĂ[4]

	Materie primă	Alimentare hidrotratare		Produs final	
	(ulei uzat)	regim uşor	regim mediu	regim uşor	regim mediu
- Apă, conţinut, %	17,2	<1	<1	-	-
- Punct inflamabilitate, °C	>100	169	215	190	221
- Viscozitate la 100°C Sus	n.a.*	75,2	148	87,8	152
- Aciditate	2,4	1,5	0,5	0,04	0,03
- Cloruri, p.p.m.	2800	1500	1100	< 50	< 50
- Sulfuri, p.p.m.	1600	2900	2100	1200	1200
- Zinc, p.p.m.	500	<1	<1	<1	<1
- Plumb, p.p.m.	100	<1	<1	<1	<1

* n.a. = neanalizat

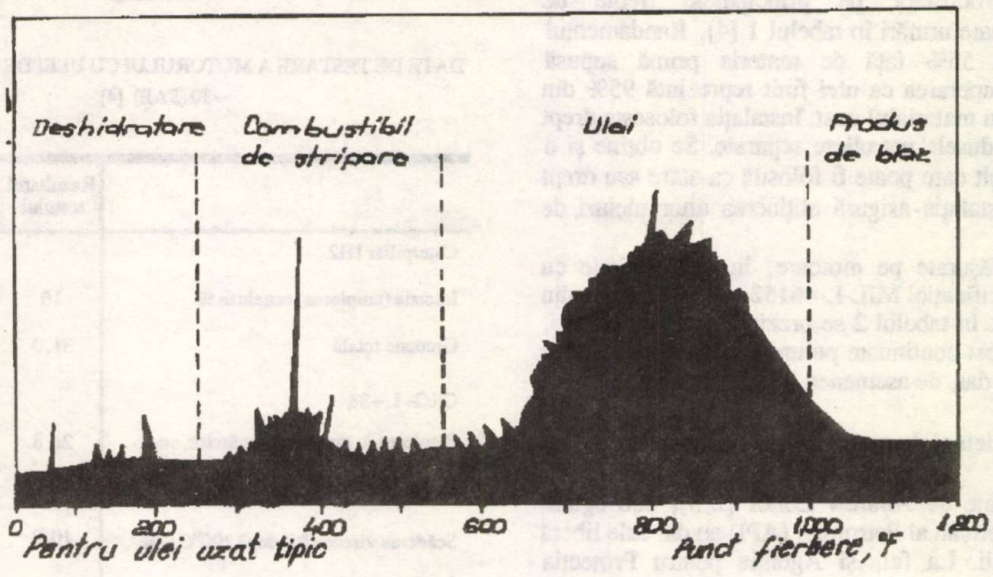


Fig. 1. Curba distilării simulate [4]

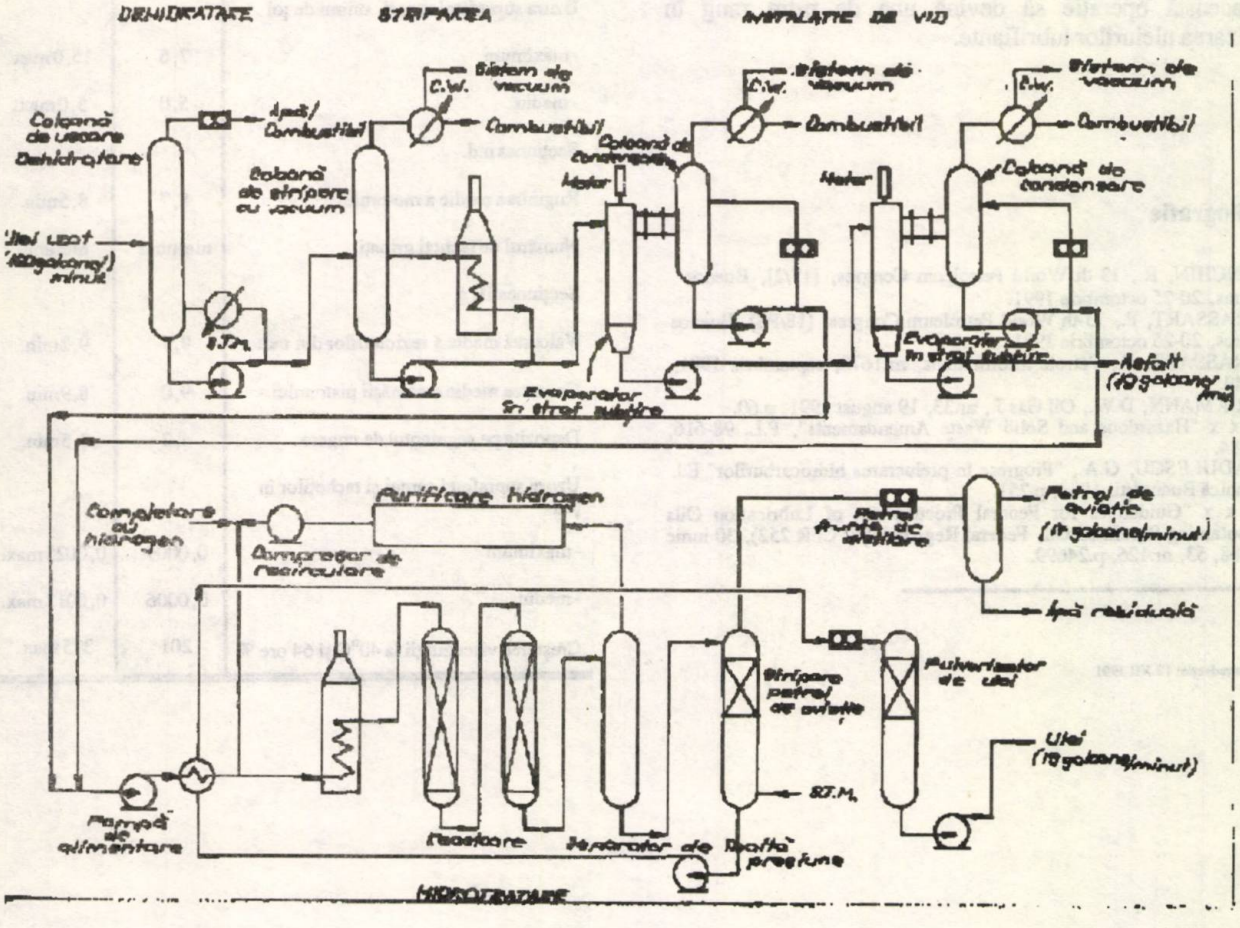


Fig. 2. Schema tehnologică de rafinare din Chicago – Est [4]

Calitatea produselor pe principalele trepte de prelucrare se poate urmări în tabelul 1 [4]. Randamentul de ulei atinge 55% faţă de materia primă supusă prelucrării. Recuperarea ca ulei finit reprezintă 95% din uleiul conţinut în materialul uzat. Instalaţia foloseşte drept combustibil produsele petroliere separate. Se obţine şi o cantitate de asfalt care poate fi folosită ca atare sau drept combustibil. Instalaţia asigură obţinerea unor uleiuri de calitate.

Testele desfăşurate pe motoare, în conformitate cu procedurile specificaţiei MIL-L-46152, au fost trecute din prima încercare. În tabelul 2 se prezintă aceste încercări. Încercările au fost continuate pe un număr de motoare în exploatare şi au dat, de asemenea, rezultate bune.

Obţinerea de uleiuri de motor din uleiuri uzate

Studiile făcute de Andrew Lohof [2,3], sub egida Institutului American al Petrolului (API) au dat cale liberă acestei fabricaţii. La fel, şi Agenţia pentru Protecţia Mediului din S.U.A. permite folosirea uleiurilor uzate începînd din 1988 [7].

Firma Exxon comercializează deja uleiuri care au la bază 50% uleiuri regenerate. Alte firme americane, foarte conservatoare pînă în prezent, se pregătesc să-i urmeze exemplul [2,3].

Concluzia care se desprinde este aceea că noile progrese înregistrate în regenerarea uleiurilor vor permite ca această operaţie să devină una de prim rang în realizarea uleiurilor lubrifiante.

Bibliografie

1. PINCHIN, R., 13-th World Petroleum Congres, [17/2], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
2. BRASSART, P., 13-th World Petroleum Congres, (18/PS), Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
3. BRASSART, P., Pétrole informations, nr.1678, septembrie 1991, p.49.
4. BRIKMANN, D.W., Oil Gas J., nr.33, 19 august 1991, p.60.
5. x x x "Hazardous and Solid Waste Amendaments", P.L. 98-616, 1984.
6. RĂDULESCU, G.A., "Progrese în prelucrarea hidrocarburilor" Ed. tehnică Bucureşti, 1984, p.251.
7. x x x "Guidelines for Federal Procurement of Lubrication Oils Containing Rerefined Oil, Federal Register" (40 CFR 252), 30 iunie 1988, 53, nr.126, p.24699.

Intrat în redacţie: 12 XII 1991

Tabelul 2

DATE DE TESTARE A MOTORULUI CU ULEI DE MOTOR – 10 W –30 (SAE) [4]

	Rezultatul testului	API / SG / CC limite
Caterpillar 1H2		
Imersia (umplerea) canelurii %	10	45max.
Greutate totală	31,0	140 max.
CRC– L–38		
Pierderea în greutate a lagărelor, mg	21,8	40max.
Cocsarea cămăşii pistonului	9,6	9,0min.
Scăderea viscozităţii după 100°C, cst	10,0	9,3–12,5
Secţiunea ve		
Valoarea medie a reziduurilor din motor	9,3	9,0min.
Acoperirea camelor cu depuneri	8,7	7,0min.
Cocsarea medie a motorului	5,9	5,0min.
Cocsarea medie a cămăşii pistonului	6,5	6,5min.
Uzura suprafeţei camei, miimi de ţol		
-maximum	7,6	15,0 max.
-mediu	5,0	5,0 max.
Secţiunea n.d.		
Ruginirea medie a motorului	8,7	8,5min.
Numărul de tacheţi gripaţi	nici unul	nici unul
Secţiunea III e		
Valoarea medie a reziduurilor din motor	9,7	9,2min.
Cocsarea medie a cămăşii pistonului	9,0	8,9min.
Depozite pe segmentul de ungere	4,2	3,5min.
Uzura suprafeţei camei şi tacheţilor în ţoli		
-maximum	0,0009	0,0025 max.
-mediu	0,0006	0,0012 max.
Creşterea viscozităţii la 40°C şi 64 ore %	201	375 max.

LAMBRACHE PAPAHAGI
RADU AVRAM
DUMITRU SAVU
ILEANA DUŢĂ
CONSTANTIN CRISTESCU

Influenţa catalizatorilor în distribuţia produşilor de oxidare a *n*–alcanilor

C.Z. : 541.128

The synergetic action of the cobalt and lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium-based catalysts in the n-dodecane oxidation process was studied. The dynamics of the peroxide and acidic products accumulation and the composition of the monocarboxylic acids resulted from the oxidation process were followed up in order to determine the oxygen attack site upon the carbo-chain.

Изучается синергетическое действие катализаторов на основе кобальта и лития, натрия, калия, рубидия и цезия в процессе окисления н-додекана. Наблюдается динамика накопления перекисей и кислот, состав монокарбоксилъных кислот окисления в виду установления места атакирования кислорода у карбоцепи

Selectivitatea proceselor de oxidare a *n*-alcanilor depinde foarte mult de natura metalului cu valenţă variabilă, utilizat drept catalizator [1].

În ultimul timp, într-o serie de lucrări, a fost avansată ideea că în reacţia de oxidare pot interveni catalitic şi alte metale împreună cu cele cu valenţă variabilă, realizîndu-se o serie de amestecuri sinergetice [2]. Se propune, de exemplu, utilizarea unor amestecuri de tipul mangan-potasiu, mangan-sodiu sau mangan-sodiu-potasiu în diverse proporţii la oxidarea *n*-alcanilor puri sau a unor amestecuri ale acestora [3-8].

S-a încercat, de asemenea, oxidarea *n*-alcanilor în prezenţa unui catalizator de mangan-crom-potasiu (1:1:1) care a dus la creşterea selectivităţii procesului în acizi graşi [9].

În lucrările brevetate [10-12] se descrie oxidarea parafinelor la acizi graşi în prezenţa unui catalizator pe bază de mangan, nichel şi metale alcaline.

Într-o altă serie de lucrări este studiat efectul sinergetic al unui amestec de mangan şi metale alcaline alături de care se utilizează crom [13] sau ceriu trivalent [14]. Şi în acest caz se constată mărirea selectivităţii procesului de oxidare a *n*-alcanilor la acizi graşi sintetici.

Dr. ing. LAMBRACHE PAPAHAGI, dr. ing. RADU AVRAM, dr. ing. DUMITRU SAVU, subing. ILEANA DUŢĂ şi tehn. CONSTANTIN CRISTESCU, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.

Partea experimentală

În prima parte a lucrării de laborator a fost oxidat *n*-dodecan de mare puritate (99,6%), utilizîndu-se drept catalizatori stearaţi de cobalt, litiu, sodiu, potasiu, rubidiu şi cesiu. Oxidările s-au efectuat într-un reactor din sticlă cu un volum de 150 ml, prevăzut la partea inferioară cu o placă poroasă din sticlă, prin care s-a barbotat oxigen cu un debit de 5 l/h. Reacţia a fost condusă la temperatura de 130°C şi s-a lucrat la conversii mici (timp de oxidare 150min), deoarece în această situaţie degradările oxidative ale acizilor sînt neglijabile. În cursul oxidării, la anumite intervale de timp, s-au determinat indicele de aciditate şi indicele de peroxid.

Dinamica acumulării acizilor şi a compuşilor peroxidici sînt prezentate în figurile 1 şi 2.

Din compararea valorilor, privind acumularea acidităţii (fig.1), se constată că, în timpul afectat oxidării, maximele atinse au mărimi diferite în funcţie de natura cationului utilizat la preaprarea catalizatorului. Vitezele cele mai bune se obţin în cazul stearatului de cobalt. Catalizatorii pe bază de metale alcaline manifestă acţiune catalitică redusă. Acest lucru ar putea fi explicat prin faptul că, radicalii peroxidici fiind oxidanţi puternici, este posibilă formarea unor legături polare între radical şi cationul metalului respectiv.

În ceea ce priveşte indicele de peroxid (fig.2), în timpul cît durează oxidarea, se ating maxime în evoluţia acestuia doar în cazul oxidării în prezenţa stearatului de

cobalt. În condiţiile de lucru, cationii metalelor alcaline nu catalizează descompunerea compuşilor peroxidici în vederea obţinerii de produşi de oxidare mai avansată.

Pe baza concluziilor s-a trecut la urmărirea efectului catalitic la oxidarea *n*-dodecanului manifestat la amestecurile binare cobalt-litiu, cobalt-potasiu, cobalt-rubidiu, cobalt-cesiu.

În cursul acestei etape s-au urmărit: acumularea acizilor şi a compuşilor peroxidici, compoziţia acizilor monocarboxilici rezultaţi şi stabilirea unei corelaţii între viteza procesului de oxidare şi natura cationului alcalin utilizat.

Oxidările s-au realizat în aceleaşi condiţii ca şi în prima etapă. În cursul fiecărei oxidări s-au determinat, la intervale de 30 min, indicele de aciditate şi indicele de peroxid, iar în final produsului oxidat i s-au determinat indicii de aciditate (I.A.), saponificare (I.S.), ester (I.E.), carbonil (I.CO.) şi hidroxil (I.OH.).

Studiind acumularea acizilor (fig.3) se constată, în timpul afectat oxidării, o scădere a vitezei în ordinea Co > Co-Li > Co-Na > Co-K > Co-Rb > Co-Cs, lucru aflat în concordanţă cu datele obţinute în etapa precedentă (fig.1)

Acumularea compuşilor peroxidici prezintă maxime la timpi diferiţi şi anume la 90 min pentru stearatul de cobalt şi la 120 min în cazul amestecurilor de catalizatori. Valorile acestor maxime, în cazul amestecurilor de catalizatori, scad în funcţie de natura metalului alcalin în ordinea Li > Na > K > Rb > Cs. De asemenea, se constată că spre deosebire de cazul utilizării metalelor alcaline ca atare, în cazul amestecurilor cu cobalt, în timpul afectat oxidării, se atinge un maxim datorită faptului că cobaltul din amestec catalizează procesul de descompunere a peroxizilor.

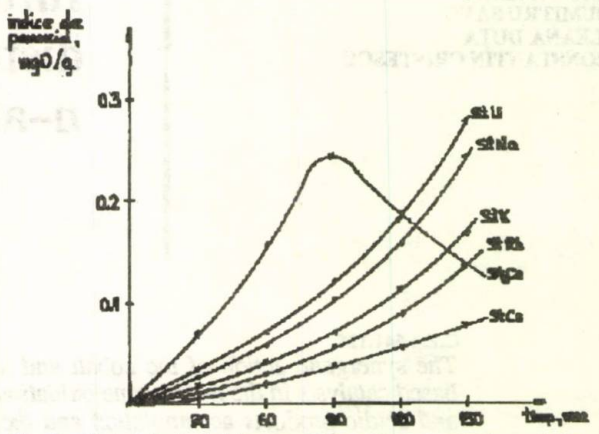


Fig. 2. Variaţia indicelui de peroxid la oxidarea *n* - dodecanului în prezenţa cobaltului şi a metalelor alcaline

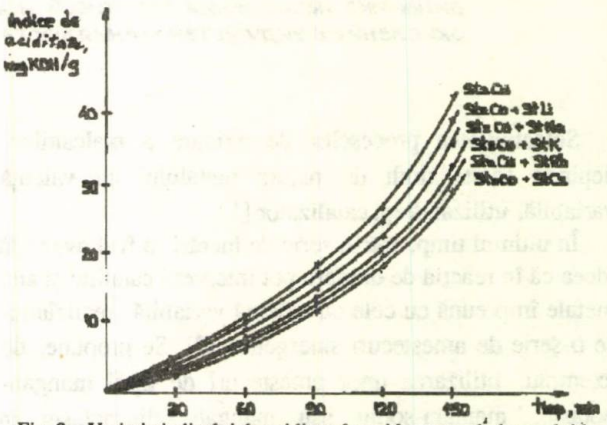


Fig. 3. Variaţia indicelui de aciditate la oxidarea *n* - dodecanului în prezenţa amestecurilor catalitice: Co-Li, Co-Na, Co-K, Co-Rb, Co-Cs

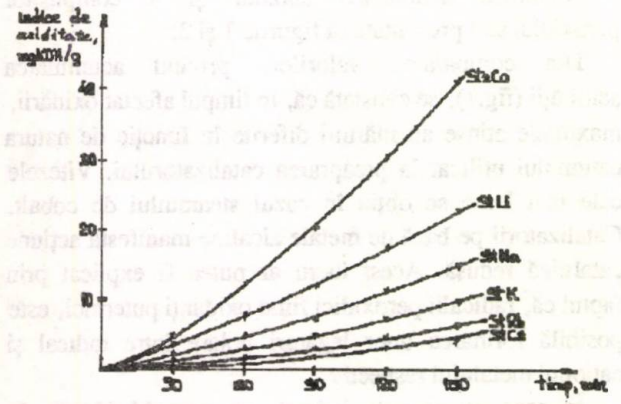


Fig. 1. Variaţia indicelui de aciditate la oxidarea *n* - dodecanului în prezenţa cobaltului şi a metalelor alcaline

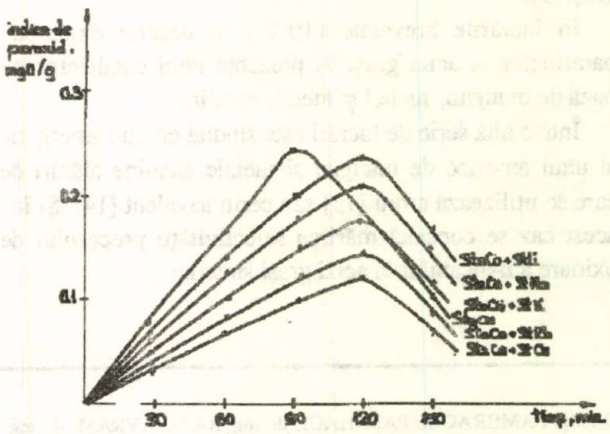


Fig. 4. Variaţia indicelui de peroxid la oxidarea *n* - dodecanului în prezenţa amestecurilor catalitice: Co-Li, Co-Na, Co-K, Co-Rb, Co-Cs

Rezultatele analizelor finale ale masei de reacţie sînt prezentate în tabelul 1. Din aceste date se constată că pentru obţinerea acizilor cel mai indicat este catalizatorul pe bază de cobalt şi amestecurile cobalt-cesiu şi cobalt-rubidiu. În toate cazurile acumularea compuşilor carbonilici este redusă. Compuşii hidroxilici au ponderea cea mai mare în cazul utilizării stearatului de cobalt, cantitatea lor scăzînd în cazul amestecurilor catalitice.

Compoziţia acizilor, rezultaţi în urma oxidării, a fost determinată cromatografic, datele obţinute fiind prezentate în tabelul 2.

La oxidarea în prezenţa stearatului de cobalt se constată că ruperea catenei are loc cu proponderenţă spre mijlocul acesteia, obţinîndu-se în cantităţi mai mari acizii C_4-C_8, fapt confirmat de datele din literatură.

În cazul amestecurilor catalitice ponderea cea mai mare o au acizii C_6-C_{10} şi totodată creşte semnificativ şi cantitatea de acizi C_{11} şi C_{12}. Acest lucru s-ar putea explica pe baza unui efect de temporizare pe care îl manifestă metalele alcaline asupra activităţii catalitice a cobaltului, împiedicînd ruperile mai adînci ale carbocatenei.

Masa de reacţie rămasă în urma separării acizilor, formată din *n*-dodecan nereacţionat (în majoritate) şi din produşi de oxidare nesaponificabili (alcooli, aldehide, cetone) se aductează cu uree în vederea separării hidrocarburii nereacţionate.

Pe baza cantităţii de hidrocarbură nereacţionată s-a calculat viteza procesului de oxidare exprimată în procente de hidrocarbură consumată pe oră (tabelul 3).

Din datele prezentate în tabelul 3 se constată următoarele:

- conversia procesului depinde de activitatea metalului alcalin din amestecurile cu sarea de cobalt;
- viteza procesului de oxidare scade în seria Co, Co-Li, Co-Na, Co-K, Co-Rb, Co-Cs.

Tabelul 1

ANALIZELE FINALE ALE MASEI DE REACŢIE

Indice catalizator	IA, mg KOH/g	IS, mg KOH/g	IE, mg KOH/g	I.CO, mg O/g	I,OH, mg KOH/g	IA/IE
St_2Co	41,83	69,17	27,34	8,05	32,53	1,53
St_2Co + StLi	38,21	87,65	49,44	7,05	22,31	0,77
St_2Co + StNa	37,10	77,82	40,72	7,31	15,36	0,91
St_2Co + StK	36,52	67,69	31,17	10,24	13,66	1,17
St_2Co + StRb	35,91	61,80	25,89	8,78	12,53	1,38
St_2Co + StCs	35,13	58,70	23,57	9,12	11,65	1,49

Tabelul 3

COMPOZIŢIA MASEI DE REACŢIE ŞI VITEZA OXIDĂRII

Catalizator	Compoziţia masei de reacţie, %			Viteza de oxidare, % hidrocarbură consumată/h
	n-dodecan	acizi	alţi compuşi cu oxigen	
St_2Co	69,00	9,85	21,15	12,40
St_2Co + StLi	73,10	9,16	17,74	10,76
St_2Co + StNa	74,80	9,14	16,06	10,08
St_2Co + StK	76,30	9,11	14,59	9,48
St_2Co + StRb	77,90	9,09	13,01	8,84
St_2Co + StCs	79,20	9,03	11,77	8,32

Tabelul 2

COMPOZIŢIA ACIZILOR MONOCARBOXILICI (% MOLARE)

Catalizator / Acizi	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	$\overline{M}$
St_2Co	5,32	7,13	10,22	11,82	16,99	27,09	16,01	4,38	4,05	1,61	0,38	131,87
St_2Co + StLi	3,48	5,78	8,04	10,20	11,90	12,10	12,90	12,70	8,80	8,30	5,80	134,19
St_2Co + StNa	2,74	4,33	8,71	8,94	10,89	11,80	12,06	13,62	11,30	9,30	6,31	137,51
St_2Co + StK	2,20	3,25	6,53	8,18	12,20	12,50	14,63	14,85	9,57	9,14	6,95	140,10
St_2Co + StRb	2,55	4,30	7,25	8,85	10,50	11,25	12,65	12,85	11,60	10,70	7,50	141,39
St_2Co + StCs	2,57	5,03	6,52	7,53	9,35	11,90	13,58	13,25	11,48	10,58	8,21	145,05

Concluzii

La oxidarea *n*-dodecan cu oxigen molecular în prezenţa stearaţilor de cobalt şi a metalelor alcaline ca atare, precum şi în prezenţa unor amestecuri de metale alcaline şi cobalt se constată următoarele:

- metalele alcaline nu catalizează procesul de oxidare a *n*-alcanilor;
- în cazul amestecurilor de catalizatori cobalt-metale alcaline, viteza procesului scade de la litiu la cesiu; se constată o corelaţie între viteza procesului de oxidare şi raza ionică a cationului metalului alcalin;
- la oxidările în prezenţa amestecurilor catalitice cobalt-metale alcaline se observă o creştere a ponderii acizilor mai grei, deci atacul oxigenului se deplasează spre capătul catenei *n*-alcanului.

Bibliografie

1. KUDRIASOV, V., A., MANAKOV, M., N., şi BOGOSLAVSKI, Y., A., Neftekhimia, **21**, 1981, p.705
2. MANAKOV, M., N., Khim. Prom., 2, 1974, p.95
3. VOSKRESENSKAIA, N., K., Zhur.Prikl. Khim., **49**, 1976, p.1 117.
4. PERCENKO, A., A., SEROV, V., V., şi DENISOV ,E., T., Neftekhimia, 18, 1978, p.744
5. AVRAM, R., TRIFAN, M., şi PAPAHAGI, L., Rev.Chim., (Bucureşti), 32, 1981, p.451
6. AVRAM, R., PAPAHAGI, L., şi TRIFAN, M., Rev.Chim. (Bucureşti), 32, 1981, p.556
7. MANAKOV, M., N., şi KUDRIASOV, V., A., Kinet.i Kataliz., 22, 1981, p.183
8. PERCENKO, A., A., Neftepererab. Neftekhim., 8, 1982, p.41
9. SOLIANIKOV, V., M., şi PERCENKO, A., A., Neftekhimia, 21, 1981, p.709
10. KUZNEŢOVA, I., M., şi GALIMOV, R., A., Brevet U.R.S.S., 698975, 1980
11. KUZNEŢOVA, I., M., şi GALIMOV, R., A., Brevet U.R.S.S., 698976, 1980
12. KUZNEŢOVA, I., M., şi GALIMOV, R., A., Brevet U.R.S.S., 804629, 1981
13. PERCENKO, A., A., SEROV, V., V., şi DENISOV, E., T., Brevet U.R.S.S., 727620, 1980
14. KRÎLOVA, S., V., şi SCERBAK, L., I., Izvest. Akad.Nauk, U.R.S.S., ser. Khim. Nauk, 3, 1982, p.21

Intrat în redacţie: 18.IV.1990

recenzii

Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy – Proceedings of the Eighth International Conference on Photochemical Conversion and Storage Energy.

Conversia fotochimică şi depozitarea energiei solare

Editori: E. Pelizzetti, M. Schiavello, Kluwer Academic Publishers, 1990

Cartea prezintă lucrările celei de-a 8-a Conferinţe Internaţionale de Conversie Fotochimică şi Stocare a Energiei Solare, care a avut loc la Palermo (Italia) între 15 şi 20 iulie 1990.

Din tematica abordată în lucrările conferinţei se disting cîteva domenii importante de cercetare ştiinţifică în ingineria solară: transferul de energie şi electroni în sisteme omogene şi eterogene, fotosinteză, fotoelectrochimie, fotocataliză omogenă şi eterogenă, protecţia mediului înconjurător, materiale noi în ingineria solară, inginerie fotochimică.

Lucrările din domeniul transferului de energie şi electroni şi al fotosintezei abordează aspecte fundamentale privind fotoinducerea electronilor şi transferul energiei în sisteme simple donor-acceptor şi cinetica transferului de electroni prin interfaţă, la nivel molecular, în vederea proiectării şi sintezei unor ansambluri supramoleculare complexe, cunoscute sub denumirea de "dispozitive moleculare fotochimice", capabile să realizeze transferul de energie şi/sau electroni. Dispozitivelor moleculare fotochimice li se prevăd aplicaţii spectaculoase în tehnologiile viitorului, incluzînd conversia naturală şi artificială a energiei solare.

Una din direcţiile actuale de cercetare în acest domeniu este realizarea, prin intermediul dispozitivelor moleculare fotochimice, a antenei de captare a energiei solare şi a unor convertoare de energie luminoasă în energie chimică.

O altă direcţie de cercetare este aceea a realizării unor fotosensibilizatoare de transfer de electroni, preconizîndu-se utilizarea acestora într-o varietate de aplicaţii, incluzînd conversia energiei solare în energie chimică pentru producerea hidrogenului din apă.

Seria lucrărilor din domeniul fotoelectrochimiei prezintă nivelul actual al cunoaşterii şi direcţiile de cercetare în probleme ca: elucidarea mecanismelor proceselor de transfer în semiconductori cu o înaltă eficienţă în conversia energiei solare, utilizarea polielectroliţilor în stocarea energiei solare şi în conversia fotochimică a acesteia etc.

Preocupările cercetătorilor din sfera fotocatalizei, rezultate din lucrările conţinute în volum, vizează: elucidarea mecanismului reacţiilor fotocatalitice, noi tipuri de fotocatalizatori cu texturi controlate şi stabilitate înaltă, aplicaţii ale fotocatalizei în ridicarea calităţii mediului înconjurător etc.

Sînt prezentate studii privind cinetica degradării fotochimice a agenţilor poluanţi de natură organică (fenol, clorfenol etc.) şi anorganică (H2S, cianuri etc.).

De asemenea sînt prezentate lucrări care se ocupă de recuperarea selectivă a metalelor (Au, Cu, Ni, Zn, Rh, Pd, Pt, Hg etc.) prin reducerea fotocatalitică mediată de materiale semiconductoare iradiate cu lumină UV.

Sînt abordate şi aspecte privind strategia menţinerii sub control a nivelului concentraţiei dioxidului de carbon în atmosfera Pămîntului şi rolul tehnologiilor de fotoconversie în acest domeniu, prin utilizarea dioxidului de carbon în obţinerea substanţelor combustibile.

Ingineria fotochimică este prezentă în volum printr-o amplă lucrare de modelare matematică şi proiectare a unui reactor fotochimic cu referiri concrete la două aplicaţii industriale şi anume: monoclorurarea etanului şi clorurarea fotochimică a metanului în regim neizoterm.

G. SOARE

DOINA CIOROIANU
IOANA IONEŞCU
VICTORIA SĂVESCU
LAURENŢIU MEHEDINŢEANU

Date de echilibru lichid – lichid pentru sisteme ternare formate din apă, 2–metil–5–etilpiridină, 2–metilpiridină, 4–metilpiridină

C.Z. : 541.123.3

This paper presents liquid - liquid equilibrium data experimentally obtained at 101.32 KPa pressure and 20°C temperature for the 2-methyl- 5-ethylpyridine-2-methylpyridine-water and 2-methyl-5-ethylpyridine- 2-methylpyridine-water ternary systems. The equilibrium data were processed to be reduced to the parameters in the Renon-Prausnitz (1968) and Gothard (1981) equations for the activity coefficients.

Работа представляет равновесные данные жидкость-жидкость экспериментальнo полученных при давлении 101.32 КПа и температуры 20°С в тернарных системах 2-метил, 5-этилпиридин-2метилпиридин-вода и 2-метил -5-этилпиридин-2метилпирдин-вода. Равновесные данные перерабоотанны в виду их сокращения в параметрах уравнений Ренон-Праушниц (1968) и Готхард (1981) коэффициентов активности

În procesul industrial de obţinere a 2-metil - 5-etilpiridinei (MEP), intermediar la sinteza acidului nicotinic, rezultă, alături de 2-metil-5-etilpiridina, şi alţi compuşi cum sînt: 2-metilpiridina (α-picolina), 4-metilpiridina (γ -picolina) şi apă. Dată fiind miscibilitatea redusă a acestor componenţi, cît şi influenţa negativă a prezenţei α-picolinei şi γ-picolinei în produsul finit, pentru fundamentarea procesului de purificare prin rectificare azeotropă continuă la presiune scăzută, este necesară cunoaşterea datelor de echilibru lichid-lichid pentru sistemele ternare 2-metilpiridina, 2-metil - 5-etilpiridina, apă şi 4-metilpiridina, 2-metil - 5-etilpiridina, apă.

Partea exprimentală

Purificarea substanţelor folosite

În scopul obţinerii unor date de echilibru lichid-lichid cît mai precise, substanţele folosite în studiu au fost purificate prin rectificări repetate pe o coloană cu 30 talere teoretice la presiune atmosferică.

Verificarea calităţii substanţelor purificate s-a făcut prin metoda gaz-cromatografică şi prin determinarea densităţii şi indicelui de refracţie.

În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile substanţelor pure comparabile cu datele din literatură [1].

Diferenţele nesemnificative dintre valorile proprietăţilor fizice ale substanţelor purificate şi cele din literatură atestă înalta puritate a acestora.

Chim. DOINA CIOROIANU, ing. IOANA IONESCU, ing. VICTORIA SĂVESCU şi ing. LAURENŢIU MEHEDINŢEANU, Centrul de Cercetări Îngrăşăminte Chimice – Craiova.

Tabelul 1

COMPARAREA PROPRIETĂŢILOR FIZICE ALE SUBSTANŢELOR PURIFICATE, CU CELE EXISTENTE ÎN LITERATURĂ

Nr. crt.	Substanţa	Densitate, g/cm^3		Indice de refracţie, n^o		Temperatura de fierbere la 101.32 Pa, °C	
		exp.	lit.	exp.	lit.	exp.	lit.
1.	2–metil–5–etil–piridina(MEP)	0,9240	0,9190	1,4970	1,4971	178,0	178,3
2.	2–metilpiridina (α–picolina)	0,9471	0,9470	1,4998	1,5000	128,8	129,0
3.	4–metilpiridina (γ–picolina)	0,9571	0,9570	1,5062	1,5064	143,08	143,1
4.	apa	0,9978	0,9980	1,3330	1,3334	100,0	100,0

Aparatura experimentală

Datele de echilibru lichid-lichid au fost obţinute la presiune atmosferică şi temperatură de 20° C, folosind o metodă descrisă în literatură [2]. În figura 1 se prezintă schema aparatului folosit pentru studiul echilibrelor lichid-lichid.

Aparatul are în componenţa sa o celulă de echilibru *1*, prevăzută cu manta-*2*, prin care circulă apa dintr-un termostat, o pîlnie pentru alimentare cu produs-*4*, termometrul-*5*, pentru măsurarea temperaturii de lucru şi doi robineţi-*3* şi *6* pentru prelevarea probelor.

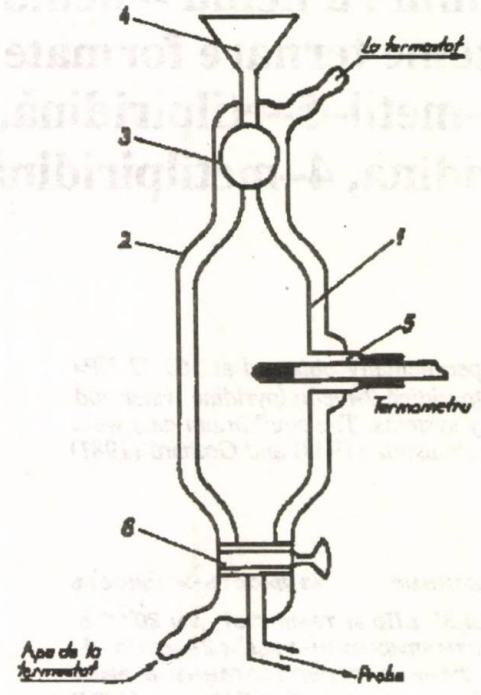


Fig. 1. Aparat pentru studiul echilibrului lichid – lichid

Echilibrul de fază se realizează în circa 5-10 min după ce se agită de 4-5 ori. Echilibrul termodinamic se consideră realizat cînd separarea celor două faze este completă. Probele din fazele de echilibru se scot prin robinetul 6.

Determinarea compoziţiei celor două faze la echilibru s-a realizat prin metoda gaz-cromatografică pe un aparat de provenienţă IAUC Bucureşti Universal 3210, prevăzut cu detectori de ionizare în flacără (FID).

S-a folosit o coloană de separare cu o lungime de 2,5 m şi diametrul interior de 4 mm, umplutura 15% Carbowax Row depusă pe chromosorb W/AW de 60-80 Mesh şi 0,8% KOH.

Ca solvent s-a folosit clorura de metilen, temperatura injector 180°C, temperatura detector 150°C, gaz purtător azot.

Rezultate experimentale

Datele experimentale lichid-lichid pentru sistemele ternare α-picolina-2-metil-5-etilpiridina-apă şi γ-picolina - 2-metil-5-etilpiridina-apă sînt prezentate în tabelele 2, 3.

Corelarea datelor experimentale

Datele de echilibru lichid-lichid experimentale au fost corelate în scopul reducerii lor la parametrii din ecuaţiile pentru coeficienţii de activitate.

S-au folosit două modele pentru soluţii de neelectroliţi:

Tabelul 2

DATELE DE ECHILIBRU LICHID – LICHID EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL APĂ, α–PICOLINA, MEP

Apă, fr. mol.	α–picolină, fr. mol.	MEP, fr. mol.
	Strat superior	
0.62302	0,04500	0,33198
0,65082	0,06997	0,27921
0,65767	0,09479	0,24754
0,67179	0,09735	0,23086
0,70566	0,11297	0,18137
	Strat inferior	
0,99440	0,00210	0,00350
0,99168	0,00425	0,00407
0,98641	0,00796	0,00563
0,98362	0,01001	0,00637
0,98413	0,00227	0,01360

Tabelul 3

DATELE DE ECHILIBRU LICHID – LICHID EXPERIMENTALE PENTRU SISTEMUL APĂ, γ–PICOLINA, MEP

Apă, fr. mol.	γ –picolină, fr. mol.	MEP, fr. mol.
	Strat superior	
0,07575	0,84892	0,07538
0,66212	0,25443	0,08345
0,66698	0,23201	0,10161
0,73838	0,10798	0,15424
0,70931	0,17395	0,11734
	Strat inferior	
0,99756	0,99756	0,00045
0,03778	0,93778	0,00308
0,99062	0,00397	0,00541
0,98126	0,00738	0,98126
0,98520	0,00443	0,01037

a) Modelul Renon-Prausnitz [3], (NRTL) care, pentru amestecuri multicomponente, are forma:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{N} r_{ji} G_{ji} x_i}{\sum_{k=1}^{N} G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^{N} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{N} G_{kj} x_k} \cdot \left(r_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^{N} r_{nj} G_{nj} x_j}{\sum_{k=1}^{N} G_{kj} x_k} \right)$$

unde: $G_{ji} = \exp\left(-a_{ij} r_{ji}\right)$

$r_{ji} = \left(g_{ji} - g_{jj}\right) / RT$

b) Modelul interacţiunilor în sisteme moleculare restrînse (GOTHARD) care, pentru amestecuri multicomponente, are forma [4]:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{4} \ln \frac{n(n-1)}{2} - \frac{n(2n-1)}{8(n-1)} \cdot \left\{ \frac{1}{\sum_{k=1}^{N} n_{jk} x_k} \cdot \sum_{j=1}^{N} \frac{n_{ij} x_j}{\left(\sum_{j=1}^{N} n_{jk} x_k\right)^2} - \right.$$

$$- x_1 \left[\sum_{k=1}^{N} \frac{x_k}{\sum_{k=1}^{N} n_{jk} x_k} - \right.$$

$$\left. \left. - \sum_{j=1}^{N} \frac{n_{jk} x_j x_k}{\left(\sum_{k=1}^{N} n_{jk} x_k\right)^2} \right] \right\}$$

unde: $\frac{2}{n} = \sum_{j=1}^{N} \frac{x_i}{\sum_{j=1}^{N} n_{ji} x_j}$.

În tabelul 4 sînt prezentate valorile parametrilor pentru cele două modele considerate, iar în tabelele 5 şi 6 sînt prezentate datele de echilibru lichid-lichid recalculate cu parametri obţinuţi cu cele două modele.

Tabelul 4

REZULTATELE CORELĂRII DATELOR DE ECHILIBRU LICHID–LICHID PENTRU SISTEMELE α – PICOLINA, APĂ, MEP ŞI γ – PICOLINA, APĂ, MEP

Model	Sisteme		
		Apă(1), αPicolina(2), MEP(3)	Apă(1), γPicolina(2), MEP(3)
NRTL(1986)	r_{12}	0,4314	2,1345
	r_{13}	3,3821	3,7004
	r_{21}	2.6309	2,7391
	r_{23}	0,2424	0,4272
	r_{31}	1,3781	1,1108
	r_{32}	3,8716	5,2208
GOTHARD	n_{12}	6,1782	4,0859
	n_{13}	5,7771	4,7394
	n_{21}	1,3610	2,5889
	n_{23}	3,4153	1,5001
	n_{31}	1,7383	2,9125
	n_{32}	4,4835	1,5002

Tabelul 5

DATE DE ECHILIBRU LICHID – LICHID CALCULATE CU MODELUL NRTL ŞI MODELUL GOTHARD PENTRU SISTEMUL APĂ, α–PICOLINA, MEP

Apă, fr. mol.		α– picolină, fr. mol.		MEP, fr. mol.	
NRTL	Gothard	NRTL	Gothard	NRTL	Gothard
Strat superior					
0,64780	0,62670	0,01890	0,01780	0,33300	0,35550
0,68920	0,65280	0,02850	0,04526	0,28230	0,30194
0,70290	0,66350	0,04285	0,13430	0,25425	0,20220
0,71900	0,67390	0,04956	0,08900	0,23144	0,23710
0,76520	0,70520	0,08580	0,10550	0,14900	0,18190
Strat inferior					
0,95640	0,98840	0,00494	0,00524	0,03866	0,00636
0,93650	0,98870	0,01042	0,00611	0,05308	0,00519
0,92293	0,97620	0,01761	0,00751	0,05949	0,01610
0,91902	0,95650	0,01966	0,00839	0,06132	0,03511
0,90760	0,96271	0,02980	0,00739	0,06260	0,02990

Tabelul 6

DATE DE ECHILIBRU LICHID – LICHID CALCULATE CU MODELUL NRTL ŞI MODELUL GOTHARD PENTRU SISTEMUL APĂ, γ-PICOLINA, MEP

Apă, fr. mol.		γ – picolină, fr. mol.		MEP, fr. mol.	
NRTL	Gothard	NRTL	Gothard	NRTL	Gothard
Strat superior					
0,08531	0,07263	0,84017	0,79316	0,07452	0,13421
0,66689	0,66244	0,24920	0,27625	0,08391	0,06131
0,89984	0,68368	0,22284	0,22947	0,06815	0,08685
0,76306	0,79315	0,09746	0,09743	0,13948	0,10941
0,74052	0,72386	0,15238	0,18035	0,10710	0,09579
Strat inferior					
0,98577	0,99763	0,00154	0,00176	0,01269	0,00061
0,93106	0,93731	0,05082	0,05446	0,01812	0,00823
0,94410	0,96638	0,00794	0,00229	0,04796	0,03133
0,94950	0,97495	0,00848	0,01963	0,04202	0,00542
0,94360	0,96539	0,00516	0,00396	0,05124	0,03105

Concluzii

Au fost determinate experimental date de echilibru lichid-lichid ternare pentru sistemele 2-metil - 5-etilpiridina, 2-metilpiridina, apă şi 2-metil-5-etilpiridina, 4-metilpiridina, apă la temperatura de 298, 15 K şi presiunea de 101,32 KPa.

Datele obţinute au fost corelate folosind două modele pentru soluţii de neelectroliţi: NRTL (1968) şi Gothard (1981).

Cele mai bune rezultate în corelarea datelor experimentale au fost obţinute cu modelul Gothard.

Notaţii

R - constanta gazelor;
T - temperatura de lucru;
X - fracţia molară în cele două faze;
γ - coeficient de activitate;
i, j - indici asociaţi componenţilor;

Bibliografie

1. x x x Manualul inginerului chimist, II, 1952
2. OTHMER, D.F. şi TOBIAS, P.S., Ind. Eng. Chim., **33**, 1941, p. 1240
3. RENON, H. şi PRAUSNITZ, J.M., A.I.Ch. E.J. **20**, nr. 2, 1974, p. 253
4. GOTHARD, F.A., Ind. Eng. Chim. Fundamentals **24**, nr. 3, 1985, p. 330

Intrat în redacţie: 15.V.1990

brevete

ADITIV ANTIOXIDANT ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTUIA
Brevet RO nr.101 219

Invenţia prezintă un procedeu şi un aditiv de tip alchil-4-clorfenol. Aditivul are activitate antioxidantă ridicată.
Aditivul se realizează, conform invenţiei, prin reacţia fenolului cu hidrocarburi nesaturate, folosind catalizator de aluminiu.
Produsul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:
- poate fi utilizat în proporţie de pînă la 2% masă în activarea uleiurilor lubrifiante industriale, hidraulice şi de transformator.

Cerere de brevet nr.: 133 463
Data înregistrare: 11.05.88
Data eliberare brevet: 22.03.91
Int.Cl.5: C 07 C 39/25

Solicitant; Titular: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti

PROCEDEU DE OBŢINERE A UNEI STICLE FOSFATICE LASER
Brevet RO nr. 101 354

Prezenta invenţie se referă la un procedeu de obţinere a unei sticle fosfatice laser, dopată cu ioni de neodim, cu emisia radiaţiei de laser la lungimea de undă de 1054 nm, care prezintă o stabilitate ridicată la acţiunea apei, un coeficient de dilatare termică redus la o secţiune eficace a radiaţiei închise ridicată.
Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:
- permite utilizarea sticlei la construcţia aparatelor laser care funcţionează în condiţii mecanoclimatice extinse.

Cerere de brevet nr.: 134 948
Data înregistrării: 19.08.88
Data eliberării brevet: 30.05.91
Int. Cl.5: C 03 C 3/16

Solicitant; Titular: Întreprinderea de Cercetare şi Producţie a Materialelor Semiconductoare

PETRU – VICTOR MERCEA

Permeaţia gazelor prin membrane asimetrice de acetat de celuloză

C.Z.: 533.15

The permeation, at 50° C, of a series of 17 gases through a high flux asymmetric cellulose acetate, ACA, membrane and respectively through homogenous and symmetric poly (ethylene terephthalate), PET, and chlorinated tetrafluorethylene, Aclar 22, membranes, was investigated. The dependence on temperature of the gas flux through the ACA membrane was determined in the range of 20 to 50° C and the obtained results were discussed according to the models of the diffusion of simple gases through polymers. Based on the data obtained, the use of high flux cellulose acetate membranes, for some specific gas separation purposes, in the field of nuclear technology is discussed.

Изучалось проницаемостъ у серии 17 газов при 50° через асимметрическую оболочку ацетатцеллюлозы, АКА, а также через гомогенные и симметрические оболочки полизтилентерефталата, ПЭТ и хлорированного тетрафторозтилена, АКЛАР 22. Температурное зависимостъ газового потока через оболочку АКА установлено в области 20-50° С. Полученные резулътаты обсуждаются на основе теоретических образцов диффузтт простых газов и через полимеры. Анализировано возможностъ употребления оболочек АКА в отделений некоторых газов ядерной технологии

Cu peste un secol şi jumătate în urmă a fost descoperit faptul că un balon din cauciuc natural umflat cu bioxid de carbon se desumflă considerabil mai repede decît dacă este umflat cu hidrogen [1]. Această proprietate a cauciucului natural a fost numită permselectivitate şi are la bază diferenţa dintre vitezele de permeaţie a CO_2 şi H_2 prin membrana balonului. Ulterior s-a constatat, că toate membranele neporoase de polimeri sînt permselective, adică în condiţii termodinamice echivalente viteza, cu care un gaz permează printr-o membrană, depinde de natura chimică a gazului [2-4].

În principiu, dacă între feţele unei membrane de polimer există un gradient de concentraţie de gaz, ∇c, gazul permează prin membrană în cadrul unui proces care cuprinde:

- solvirea gazului în membrană pe faţa expusă concentraţiei mai mari de gaz, c_2;
- difuziunea gazului prin matricea polimerului şi
- desorbţia gazului din membrană de pe faţa opusă, expusă concentraţiei mai mici de gaz, c_1.

Dr. fiz. PETRU VICTOR MERCEA, Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară, Cluj – Napoca.

Coeficientul de permeabilitate P_i^0 reprezintă raportul dintre fluxul staţionar, N_i, de gaz i ce traversează membrana şi gradientul de presiune parţială, $\Delta p_i = p_{2i} - p_{1i}$, dintre feţele membranei;

$$P_i^0 = N_i / \Delta p_i \qquad (1)$$

Dacă P_i^0 este normalizat la grosimea d şi aria A a membranei se obţine un coeficient P_i care reprezintă o constantă de material a sistemului membrană-gaz i;

$$P_i = \left(N_i / \Delta p_i\right) \ (d / A) \qquad (2)$$

Dimensional P_i reprezintă volumul de gaz ce a permeat într-o secundă printr-o membrană de arie şi grosime unitară în condiţiile existenţei între feţele membranei a unui gradient unitar de presiune parţială, relaţia (3);

$$\left[P_i\right] = (\mathrm{cm}^3/\mathrm{s}) \cdot (\mathrm{cm}/\mathrm{cm}^2\,\mathrm{cmHg}) \qquad (3)$$

În literatura de specialitate coeficientul de permeabilitate P_i se exprimă deseori în unităţi Barrer unde;

$$1\ \mathrm{Barrer} = 10^{-10} \cdot (\mathrm{cm}^3\,\mathrm{cm}/\mathrm{cm}^2\,\mathrm{s\,cmHg}) \ (3')$$

Pe de altă parte N_i poate fi exprimat cu ajutorul legii I-a a difuziunii masice a lui Fick [5];

$$N_i = -D_i \nabla c_i \qquad (4)$$

unde D_i este coeficientul de difuziune al gazului i prin matricea polimerului. Dacă solvirea gazului în membrana de polimer decurge conform legii Henry [6] există o relaţie simplă care leagă concentraţiile c_{2i} şi c_{1i} de solubilitatea S_i a gazului i în polimer şi de presiunile p_{2i} şi respectiv p_{1i};

$$c_{1i} = S_i\, p_{1i}$$
$$c_{2i} = S_i\, p_{2i} \qquad (5)$$

Dacă membrana este plană şi gazul permează pe direcţia Ox, iar $c_i = c_{2i}$ pentru $x = 0$ şi respectiv $c_i = c_{1i}$ pentru $x = d$ din relaţiile (2) şi (5) rezultă că dacă $A = 1\ cm^2$ P_i se poate exprima ca:

$$P_i = -\frac{D_i\,(dc_i / dx)}{p_i / d} = \frac{D_i\,(c_{2i} - c_{1i})}{p_i} \qquad (6)$$

de unde rezultă că:

$$P_i = D_i\, S_i \qquad (7)$$

Conform relaţiei (7) permeabilitatea unei membrane neporoase de polimer depinde atît de mobilitatea moleculei de gaz în matricea polimerului, adică de mărimea lui D_i, cît şi de capacitatea gazului de a se solvi în polimer, exprimată prin S_i.

De la descoperirea fenomenului de permeaţie selectivă a gazelor prin membrane de polimeri şi pînă în prezent, relativ la studiul permeaţiei gazelor din membrane de polimeri s-a acumulat un bogat material faptic [2,6 - 10]. În tabelul 1 sînt prezentate ca exemple comparative valorile permeabilităţii pentru unele gaze simple a cîtorva polimeri des întîlniţi în practică.

Din acest tabel se pot desprinde cel puţin trei concluzii importante relativ la permeaţia gazelor prin polimeri. În condiţii termodinamice echivalente (aceeaşi temperatură, T, şi presiuni p_{2i} şi p_{1i}) se constată că:

- un gaz i permează mai uşor printr-un polimer înalt elastic decît prin unul vitros;
- cu mici excepţii pentru toţi polimerii permeabilitatea P_i depinde la fel de natura gazului permeant i;
- permselectivitatea polimerilor înalt elastici este considerabil mai mică decît cea a polimerilor vitroşi.

Faptul că permselectivitatea unei membrane de polimer ar putea fi utilizată la separarea, chiar şi numai parţială, a unui amestec de gaze a fost recunoscut şi demonstrat pentru prima oară cu peste un secol în urmă [11], cînd s-a arătat că, dacă permează printr-o membrană de cauciuc natural, aerul se îmbogăţeşte de la 21% în O_2 la aproximativ 40% în O_2. Cu toate progresele realizate în ştiinţa şi tehnologia polimerilor pînă în mijlocul anilor '70 ai secolului nostru nu s-a putut pune la punct o tehnologie de separare a gazelor prin membrane de polimeri care să

Tabelul 1

PERMEABILITĂŢILE UNOR ELASTOMERI ŞI POLIMERI VITROŞI, LA 25 – 30°C, PENTRU CÎTEVA GAZE DE INTERES INDUSTRIAL [4, 10, 16]

Polimer	Permeabilitate, Barrer [+]				
	He	H_2	CO_2	O_2	N_2
	Elastomeri ($T_g < 25 \div 30$°C) [++]				
Cauciuc siliconic	350	550	2700	500	235
Cauciuc natural	38	50	131	24	8,10
Policloropren (Neopren)	10	16	22	4	1,20
Polietilenă (densit.0,918)	23	43	13	5	1,05
	Polimeri vitroşi ($T_g > 25 \div 30$°C) [++]				
Policarbonat (Lexan)	10	12	6,2	1,4	0,3
Acetat de celuloză	16	11	2,4	0,8	0,25
Poliamidă (Nylon 6)	2,6	2,0	0,3	0,1	0,025
Polieterimidă (Kapton)	1,85	1,50	0,27	0,15	0,032
Poliacrilonitril	0,53	-	0,0018	0,0003	0,00016

[+] 1 Barrer = 10^{-10} $cm^3\ cm / cm^2\ s\ cmHg$

[++] Tg – temperatura de vitrifiere a polimerului

concureze tehnologiile tradiţionale de separare a gazelor. Trei probleme principale au stat în calea acestei dezvoltări tehnologice.

În primul rînd fluxurile de gaz separat erau foarte mici, deoarece membranele de polimer avînd o structură omogenă şi simetrică trebuiau făcute suficient de groase, 25 - 100 μm, pentru a nu prezenta pori şi a rezista unui gradient, Δp_i, cît mai mare.

Încercînd să se soluţioneze această problemă utilizînd elastomeri (cauciuc siliconic de exemplu), care sînt uşor permeabili, s-a constatat că ei sînt prea puţin permselectivi şi rezistenţi mecanic, ceea ce determină o separare ineficientă a gazelor.

În fine realizarea modulului propriu-zis, în care urma să fie dispusă membrana de polimeri şi să aibă loc procesul elementar de separare, se dovedea dificilă din punct de vedere mecanic, costisitoare şi puţin fiabilă.

Producerea unor noi tipuri de polimeri vitroşi şi punerea la punct a metodelor de obţinere din aceşti polimeri a unor structuri speciale de membrane pentru separarea gazelor a făcut ca în urmă cu aproximativ 15 ani să fie depăşite primele două probleme discutate. În plus dezvoltarea unor noi scheme de realizare a modulelor de separare a făcut ca separarea gazelor prin membrane de polimeri să devină o tehnologie aplicabilă la scară industrială şi competitivă cu metodele tradiţionale de separare a gazelor.

Actualmente membranele de separare a gazelor sînt confecţionate din polimeri vitroşi înalt permselectivi (polisulfone, poliimide, acetat de celuloză, poliamide etc.) şi au o structură neomogenă şi asimetrică în care un strat neporos foarte subţire, o "coajă", avînd grosimea de 0,1 - 0,5 μm, este suportat de o structură foarte poroasă şi mult mai groasă, 50 - 100 μm, care conferă membranei o rezistenţă mecanică deosebită (Δp pînă la 70 bar). Modulele moderne de separare a gazelor sînt realizate fie cu membrane asimetrice plane dispuse într-o configuraţie spiralată fie cu membrane asimetrice de tip fibră capilară. Un asemenea modul de separare poate furniza gazul de interes la o puritate de 2 + 10 ori mai mare şi un flux de pînă la 1000 de ori mai mare decît o unitate tradiţională cu membrane plane omogene şi simetrice asamblate într-o structură tip "plate-and-frame" [6].

În această lucrare s-a investigat în principal permeaţia unei serii de gaze prin membrane asimetrice şi neomogene de acetat de celuloză. Spre comparaţie a fost determinată şi permeabilitatea, pentru aceleaşi gaze, a două tipuri de membrane simetrice şi omogene. În final se face o scurtă prezentare a domeniilor în care membranele asimetrice studiate sînt deja utilizate la scară industrială, respectiv domeniile potenţiale de utilizare identificate prin prezentele investigaţii.

Partea experimentală

Cele trei tipuri de membrane investigate au fost două membrane omogene şi simetrice (una de polietilentereftalat, PET, de 26 μm grosime, indigenă şi un copolimer de tetrafluoretilenă, de 51 μm grosime, produsă de Allied Signal S.U.A. şi cunoscută sub numele comercial de Aclar 22) şi o membrană asimetrică şi neomogenă de acetat de celuloză, ACA (produsă de Separex Membrane Systems S.U.A.). Membranele de PET şi Aclar 22 sînt produse din topitură prin metode tradiţionale de dublă etirare. Membrana ACA este preparată dintr-o soluţie conţinînd componentele enumerate în tabelul 2. Soluţia este întinsă, cu un dispozitiv special, într-un strat gros de 0,25 mm pe o ţesătură de poliester (Dacron) şi pe urmă este gelificată în apă cu gheaţă. Membrana obţinută se tratează după aceea timp de cîteva minute în apă la 96°C, după care este uscată printr-un procedeu în două etape de schimb cu un solvent. Apa este schimbată cu isopropanol care ulterior este schimbat cu hexan care în final se evaporă. Uscarea este necesară pentru a împiedica reducerea grosimii membranei şi pierderii caracterului ei asimetric. Procedeul tehnologic detailat de producere a membranelor ACA şi mai ales tratamentele speciale necesare pentru realizarea unei "coji" neporoase reprezintă "know - how-ul" firmei Separex.

Instalaţia cu care a fost determinată permeabilitatea pentru gaze a celor trei tipuri de membrane a fost descrisă în detaliu [12-14]. Membranele de PET şi Aclar 22 au avut fiecare aria $A = 30$ cm^2. Datorită fluxului mic de gaz ce permează prin aceste membrane, pentru a conferi determinărilor o precizie cît mai mare, s-a folosit o tehnică de "vid înalt" [16]. Aceasta constă în evacuarea iniţială a întregii instalaţii de permeaţie pînă la o presiune mai mică decît 10^{-5} torr. Pe urmă se introduce de-o parte a membranei gaz la presiunea p_{2i}. În urma permeaţiei prin membrană gazul se acumulează într-un volum închis şi calibrat, V, unde determină o variaţie de presiune dp_{1i} / dt. După un timp dp_{1i} / dt devine constant şi permite, împreună cu celelalte date, V, A, d şi respectiv Δp_i, calcularea coeficientului P_i conform relaţiei (8) [13];

$$P_i = \left(dp_{1i} / dt\right) \cdot \frac{Vd}{A\ \Delta p_i} \cdot \frac{273}{T} \qquad (8)$$

unde:

T este temperatura de lucru, K.

Deoarece, prin aceeaşi arie de membrană ACA permează un flux mult mai mare de gaz decît prin PET sau Aclar 22, a fost realizată o celulă specială de permeaţie în care aria utilă expusă gazului i este doar de $A_1 = 2$ cm^2. Cu această celulă instalaţia de permeaţie se evacuează iniţial doar pînă la o presiune de 10^{-3} torr, iar în amonte de membrană p_{2i} a fost ales de 2 + 5 ori mai mic decît pentru membranele simetrice unde p_{2i} = =70 cmHg.

Au fost utilizate un număr de 17 gaze dintre care He, Ne, Kr, Xe, H_2, D_2, CO şi SF_6 au avut o puritate de cel puţin 99,9%, CO_2, NH_3 şi SO_2 de maximum 99%, iar celelalte gaze de peste 99% puritate.

Fiecare valoare a permeabilităţii a fost determinată de cel puţin trei ori, media valorilor fiind luată în considerare. Eroarea relativă s-a încadrat în limita a ± 3% faţă de valoarea medie a determinărilor. Avînd în vedere tehnica de lucru folosită şi precizia individuală cu care pot fi determinaţi parametrii, care intră în relaţia (8), se poate afirma că eroarea absolută cu care au fost determinaţi coeficienţii P_i este de 10-15%, ceea ce este în bună concordanţă cu rezultate similare raportate în literatură [16].

Tabelul 2

COMPONENTELE CONSTITUTIVE ALE MEMBRANEI ASIMETRICE DE ACETAT DE CELULOZĂ

Component	Părţi în greutate
Diacetat de celuloză (E398 – 3)	10
Triacetat de celuloză (A435 – 85C)	10
Acetonă	60
Dioxan	20
Metanol	9
Acid maleic	3

Rezultate experimentale şi discuţii

Pentru început a fost determinată permeabilitatea membranelor de PET, Aclar 22 şi ACA la temperatura de $50 \pm 0,1°C$, pentru gazele menţionate.

Deoarece grosimea efectivă a "cojii" neporoase a membranei ACA nu este uniformă este impropriu să se folosească relaţiile (6) şi (8) pentru calcularea permeabilităţii acestei membrane. Mai adecvat pentru caracterizarea membranei de ACA este ca fluxul de gaz, ce a traversat membrana, să fie normalizat doar la aria ei A obţinîndu-se astfel un coeficient Q_i, care dimensional, reprezintă fluxul de gaz permeat prin unitatea de arie în condiţiile existenţei unui gradient de presiune Δp_i, relaţia (9);

$$[Q_i] = (cm^3/s) \cdot (1/cm^2\,cmHg) \qquad (9)$$

Exprimînd şi fluxul de gaz ce a permeat prin membranele simetrice şi omogene de PET şi Aclar 22 tot prin coeficienţi Q_i s-au obţinut valorile prezentate în tabelul 3.

Din tabelul 3 se constată în primul rînd că, în condiţii termodinamice echivalente, fluxul Q_i de gaz, ce permează prin membrane ACA, este de 700 + 10000 ori mai mare decît cel ce permează prin membrana de PET şi Aclar 22. Pe grupe de gaze, de exemplu: gazele rare He, Ne, Ar, Kr şi Xe, şi respectiv gazele permanente H_2, D_2, CO, CO_2, CH_4 se constată că raportul Q_i (ACA) / Q_i (PET) respectiv Q_i (ACA) / Q_i (Aclar 22) creşte pe măsură ce masa atomului sau moleculei de gaz creşte şi pe măsură ce condensabilitatea gazului. exprimată prin temperatura de fierbere, T_f, creşte. Considerînd că o situaţie similară există şi în grupul gazelor poliatomice mai uşor condensabile SO_2, NH_3, CF_2HCl şi SF_6 se poate estima că Q_{SF_6} (PET) ar avea valoarea aproximativă de 2×10^{-12} cm^3 / cm^2 s cmHg ceea ce se află la limita inferioară a domeniului de lucru al instalaţiei experimentale folosite.

Tabelul 3

FLUXURI DE GAZ PERMEAT, LA 50°C, PRIN CÎTEVA MEMBRANE DE POLIMERI

	Gaz			Flux de gaz Q, cm^3/cm^2 s cmHg · 10^{-10}		
	M, u.a.m.	T_f, K	σ_i, Å	PET	Aclar 22	ACA
He	4,00	4,25	2,58	638,5	2441,0	1 924 000
Ne	20,18	27,15	2,79	86,1	262,0	464000
Ar	39,95	87,25	3,42	10,9	15,2	84880
Kr	83,80	119,80	3,61	4,3	5,5	48700
Xe	131,30	165,05	4,06	-	-	13920
H_2	2,02	20,38	2,97	384,6	521,6	1 528 000
D_2	4,03	23,56	2,95	352,6	488,2	1 403 400
CO_2	44,01	194,65	3,99	83,8	83,7	698000
O_2	32,00	90,18	3,43	23,1	37,0	138075
N_2	28,01	77,35	3,68	5,0	6,75	29650
CO	28,01	81,65	3,59	7,6	9,3	57150
C_2H_4	28,05	169,45	4,23	-	-	43690
CH_4	16,04	111,65	3,88	3,8	4,0	33950
CF_2HCl	86,48	232,35	4,96	-	-	23540
SF_6	146,05	209,25	5,51	-	-	187
NH_3	17,03	239,8	3,84	626,9	-	5 183 500
SO_2	64,06	263,14	4,29	-	-	711320

Din tabelul 3 se constată, de asemenea că, în raport cu viteza de permeaţie prin membranele investigate, gazele pot fi împărţite în 2 grupe principale: "gaze rapide" (He, Ne, H_2, D_2, CO_2, NH_3 şi SO_2) care permează uşor prin toate cele trei membrane şi "gaze lente" (Kr, Xe, N_2, CO, CH_4, C_2H_4, CF_2HCl şi SF_6) care permează mult mai greu prin polimeri. O grupă intermediară este formată din Ar şi O_2. Conform celor prezentate această ierarhizare a vitezelor de permeaţie a gazelor este, cu mici excepţii, similară pentru toţi polimerii. Viteza mare de permeaţie a "gazelor rapide" prin polimeri se poate explica pe baza relaţiei (7) şi a datelor din tabelul 3. Între coeficientul de difuziune D_i a unui gaz prin matricea unui polimer şi dimensiunea, $V' = 4/3\ \pi\ (\sigma_i / 2)^3$, a atomului sau moleculei de gaz difuzante există un raport de inversă proporţionalitate. Pe de altă parte solubilitatea S_i a gazului în polimer este proporţională cu T_f. Prin urmare He, H_2, şi D_2 sînt "gaze rapide" deoarece difuzează uşor prin polimeri în vreme ce CO_2, NH_3 şi SO_2 sînt "gaze rapide" deoarece se solvă în cantităţi mari în masa polimerului. În cazul "gazelor lente" fie D_i sau S_i, sau ambele simultan, au valori mici ceea ce determină o viteză scăzută de permeaţie. Din punct de vedere practic aceste rezultate sînt deosebit de importante deoarece ele reprezintă fundamentul fizic al procesului elementar de separare a gazelor prin membrane de polimeri. Astfel este de aşteptat ca această metodă de separare a gazelor să fie competitivă cu cele tradiţionale, dacă se urmăreşte separarea unuia sau a mai multor "gaze rapide", de exemplu He, H_2 sau CO_2, de unul sau mai multe "gaze lente", de exemplu N_2, CH_4, CO, C_2H_4 sau SF_6. Metoda va fi însă necompetitivă, dacă se va urmări separarea a două sau mai multe "gaze lente" sau "rapide" între ele, de exemplu N_2 de CO respectiv He de H_2 sau D_2.

S-a amintit că un alt factor important pentru realizarea unui proces eficient de separare a gazelor prin membrane de polimeri este permselectivitatea acestora. Dintre membranele studiate cea mai permselectivă este Aclar 22 pentru care de exemplu raportul Q_{He}/Q_{N_2}, la 50°C, are valoarea 362, în timp ce acelaşi raport este doar de 65 pentru membrana ACA. Cu toate acestea permselectivitatea membranei ACA este mult mai mare decît cea a unui elastomer (tabelul 1). Din punctul de vedere al unui proces de separare a gazelor fluxul de gaz mult mai mare ce permează prin membrane de tip ACA compensează din plin permselectivităţile lor mai mici.

În a doua parte a lucrării au fost determinaţi coeficienţii Q_i pentru membrana ACA în domeniul de temperatură cuprins între 20-50°C. Acest domeniu de temperatură este cel mai frecvent avut în vedere în cazul unui proces industrial de separare a gazelor. Rezultatele obţinute sînt prezentate într-o diagramă de tip Arrhenius în figura 1.

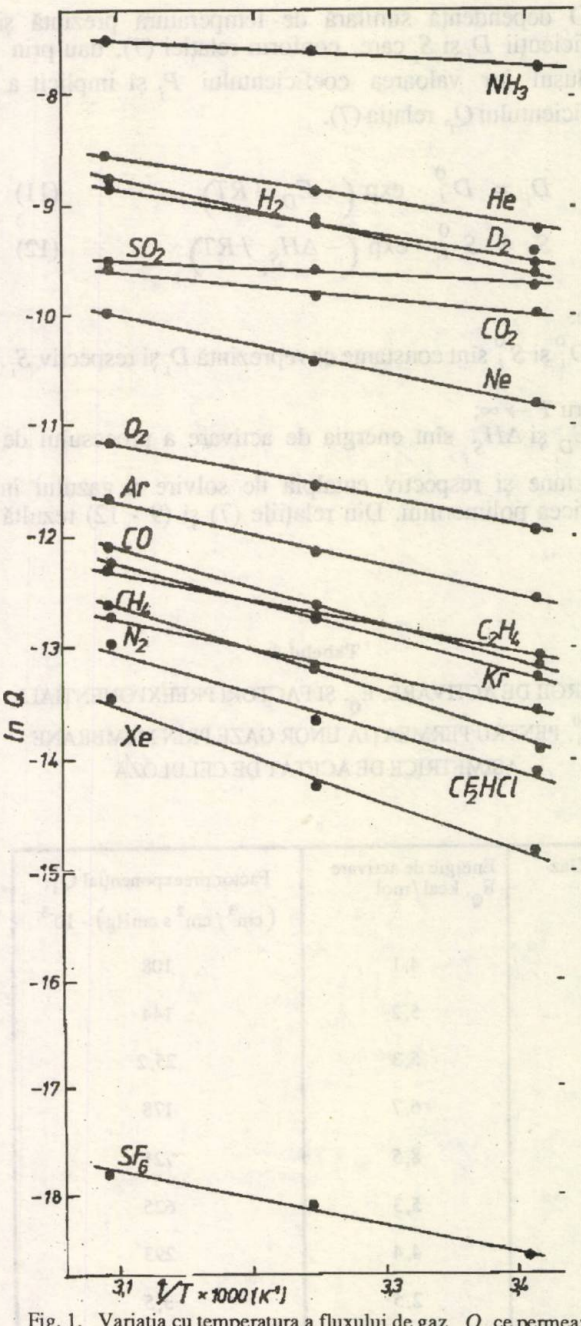


Fig. 1. Variaţia cu temperatura a fluxului de gaz Q ce permează printr-o membrană asimetrică de acetat de celuloză

Se constată că, în domeniul de temperatură în care s-a lucrat, există o dependenţă exponenţială a coeficienţilor Q_i de inversul temperaturii absolute, $1/T$. Aceasta se poate exprima prin relaţia;

$$Q_i = Q_i^0 \cdot \exp\left(-E_{Q_i} / RT\right) \qquad (10)$$

unde:

factorul Q_i^0 reprezintă Q_i pentru $T \to \infty$;

R - constanta universală a gazelor;

E_{Q_i} - energia de activare a procesului de permeaţie.

O dependenţă similară de temperatură prezintă şi coeficienţii D_i şi S_i care, conform relaţiei (7), dau prin produsul lor valoarea coeficientului P_i şi implicit a coeficientului Q_i, relaţia (7).

$$D_i = D_i^0 \cdot \exp\left(-E_{D_i} / RT\right) \quad (11)$$

$$S_i = S_i^0 \cdot \exp\left(-\Delta H_{S_i} / RT\right) \quad (12)$$

unde:

D_i^0 şi S_i^0 sînt constante ce reprezintă D_i şi respectiv S_i pentru $T \to \infty$;

E_{D_i} şi ΔH_{S_i} sînt energia de activare a procesului de difuziune şi respectiv entalpia de solvire a gazului în matricea polimerului. Din relaţiile (7) şi (9 - 12) rezultă că:

Tabelul 4

ENERGII DE ACTIVARE, E_Q, ŞI FACTORI PREEXPONENŢIALI, Q_i^0, PENTRU PERMEAŢIA UNOR GAZE PRIN MEMBRANE ASIMETRICE DE ACETAT DE CELULOZĂ

Gaz	Energie de activare E_Q, kcal / mol	Factor preexponenţial Q_i^0, $(cm^3 / cm^2\ s\ cmHg) \cdot 10^{-3}$
He	4,1	108
Ne	5,2	144
Ar	5,3	25,2
Kr	6,7	178
Xe	8,5	721
H_2	5,3	625
D_2	4,4	293
CO_2	2,5	3,5
O_2	4,5	15,9
N_2	5,3	11,8
CO	6,9	267
CH_4	8,2	1170
C_2H_4	5,0	0,783
NH_3	1,7	7,6
SO_2	1,4	0,675
CF_2HCl (Freon 22)	6,9	101
SF_6	6,0	0,239

$$P_i^0 = D_i^0 \cdot S_i^0 \quad (13)$$

şi

$$E_{P_i} = E_{Q_i} = E_{D_i} + \Delta H_{S_i} \quad (14)$$

Energiile de activare E_{Q_i} şi constantele Q_i^0 determinate pentru membrana ACA sînt rezumate în tabelul 4. Se constată că E_{Q_i} are valoarea cea mai mică pentru subgrupa de gaze "rapide", CO_2, NH_3 şi SO_2, care se solvă în cantităţi mari în membrana ACA. Se presupune, conform relaţiilor (10 - 14), că pentru membrana ACA este general valabilă o relaţie de tipul $\left| E_{D_i} \right| > \left| \Delta H_{S_i} \right|$.

Pentru celelalte "gaze rapide" He, H_2, D_2 şi Ne, care se solvă foarte puţin în polimer dar difuzează foarte repede prin matricea lui, E_{Q_i}, este considerabil mai mare decît pentru CO_2, NH_3 şi SO_2, ceea ce este o confirmare în plus a presupunerii anterioare că $\left| E_{D_i} \right| > \left| \Delta H_{S_i} \right|$.

În cazul "gazelor lente", Kr, Xe, N_2, CO, CH_4, C_2H_4, CF_2HCl şi SF_6, se constată variaţii relative mai mici ale energiei E_{Q_i}, cu o tendinţă de creştere pentru gazele avînd atomi sau molecule de dimensiuni mari şi T_f mai mici. Aceste rezultate sînt în bună concordanţă cu faptul că între E_{D_i} şi σ_i, respectiv H_{S_i} şi T_f, se pot stabili relaţii de forma (15) şi respectiv (16) [17]:

$$E_{D_i} = E_{D_i}^0 + \Omega \left(\tau_i\right)^n \quad (15)$$

$$\Delta H_{s_i} = \Delta H_{S_i}^0 + W \left(\varepsilon / k\right) \quad (16)$$

unde:

E_{D_i} şi Ω sînt constante caracteristice pentru un polimer dat;

σ_i - diametrul atomului sau moleculei de gaz, (calculat în tabelul 3 din date de viscozitate [18 şi 19]);

n- un indice ce are valoarea 1 pentru polimeri înalt elastici şi valoarea 2 pentru polimeri vitroşi;

$\Delta H_{S_i}^0$ şi *W* - constante ce depind de natura polimerului;

ε/k - raportul dintre constantele Lennard-Jones şi respectiv Boltzmann.

Rezultatele obţinute în lucrare sînt în bună concordanţă cu cele raportate în [20], unde s-a făcut un studiu preliminar al unor membrane similare de ACA, precum şi cu alte date publicate în literatură [21,22].

Concluzii

Rezultatele obţinute demonstrează că membranele simetrice şi omogene de PET şi Aclar 22 sînt puţin permeabile, dar înalt permselective pentru seria de gaze utilizată. Folosirea unor asemenea membrane la confecţionarea unui modul de separare a gazelor ar putea duce la un produs de înaltă puritate, dar fluxul de gaz, separabil ar fi necompetitiv de mic, în raport cu metodele tradiţionale de separare a gazelor. Faptul că membrane de tipul PET sau Aclar 22 nu pot fi folosite la punerea la punct a unui proces competitiv de separare a gazelor nu înseamnă că proprietăţile lor de permeabilitate pentru gaze nu-şi pot găsi utilizări pentru aplicaţii pe scară largă. Astfel s-a arătat recent că PET, produs indigen laminat împreună cu un strat de polietilenă, poate fi folosit cu succes la fabricarea unor ambalaje pentru produse din carne [23], iar Aclar 22 este un material consacrat în industria ambalajelor speciale [24].

Membrana de ACA este mai puţin selectivă, decît cele de PET şi Aclar 22, dar prin ea permează un flux mult mai mare de gaz. Aceasta se datoreşte structurii ei asimetrice şi neomogene în care "barieră de gaz" este efectiv doar "coaja" extrem de subţire formată la suprafaţa membranei, restul membranei jucînd rol de suport care conferă rezistenţă mecanică. Cu asemenea membrane Separex Membrane Systems realizează module de separare cu membrană spiralată avînd un diametru de 20 cm şi lungimea de 100 cm. Pînă la şase asemenea module sînt cuplate în serie şi introduse într-un cilindru prevăzut cu trei ştuţuri; unul prin care se face alimentarea cu gaz, şi altele două prin care se evacuează gazul ce nu e permeat prin membrane (reziduul), respectiv se extrage gazul separat (produsul). Un asemenea separator de gaze poate prelucra pînă la 10 000 m^3 N gaz/h în condiţiile unei presiuni totale de alimentare, p_2 = 70+75 bar, presiuni totale de permeat de, p_1 = 5 ÷ 10 bar şi a unui grad de extracţie de 80 ÷ 95% a gazului de interes. În practica industrială asemenea separatoare de gaze se utilizează, deja, la:

- producere de CO_2, de peste 95% puritate, din gaze industriale sau naturale, avînd o compoziţie iniţială de 80% CO_2, 18% CH_4 şi pînă la 2% hidrocarburi volatile [26];
- reducerea conţinutului de CO_2, sub 3,5%, din gaze naturale sau de sondă, care iniţial conţin în jur de 30-40% CO_2, [27];
- uscarea, în cadrul exploatărilor de pe platforme marine a ţiţeiului, gazelor de sondă pînă la o valoare a umidităţii corespunzînd unui punct de rouă de (- 48°C), [27];
- recuperarea a aproximativ 90% din hidrogenul conţinut în gazele reziduale rezultate la producerea butanului, [28];
- extragerea CO_2 din biogaz, pînă cînd acesta are cel mult 3% CO_2 [29, 30];
- recuperarea şi purificarea H_2 în procese de rafinare a ţiţeiului [31];
- producerea unui aer sărăcit în oxigen, 97% N_2, 2-3% O_2, pentru stocarea prelungită a legumelor şi fructelor perisabile [32];
- recuperarea, prin procesul de pervaporaţie [33], a metanolului din amestec cu metil-t-butileter şi butan [32].

Rezultatele obţinute în această lucrare demonstrează că membranele de ACA ar putea fi folosite cu succes şi la o serie de aplicaţii specifice industriei nucleare sau extractive. Astfel s-ar putea separa-recupera He din amestecurile de gaze prevăzute a fi folosite la separarea izotopică laser, He plus un gaz de tip XF_6 (SF_6, MoF_6, WF_6 sau UF_6) [34, 35]. Heliul ar mai putea fi separat parţial din gazele naturale conţinînd pînă la 1% He sau recuperat din amestecurile respiratorii folosite de scafandrii de mare adîncime, care utilizează un amestec de 90% He + 2% O_2 + 8% N_2 [36, 37].

Separatoare de gaze cu membrane de ACA s-ar putea folosi şi în industria reactorilor nucleari, pentru extragerea unor gaze radioactive, produse accidental sau ca rezultante ale proceselor nucleare din reactor, ce ajung în atmosfera protectoare a reactorului sau incinta exterioară a acestuia [38, 39]. Astfel gazele rare radioactive ^{85}Kr şi $^{133\text{-}135}Xe$ produse în cazul unui accident nuclear şi scăpate în atmosfera protectoare de He ar putea fi separate de acesta prin permeaţie prin membrane de ACA. Rezultate bune în acest sens au fost deja obţinute cu alte tipuri de membrane [40-43]. Pe de altă parte pe durata funcţionării normale a reactorilor nucleari moderaţi cu apă uşoară sau grea, ca urmare a unor reacţii nucleare, în aceasta se formează tritiu, T_2, izotopul beta radioactiv al hidrogenului. Antrenat în atmosfera de aer a incinţei reactorului tritiul poate conduce la poluarea radioactivă a mediului înconjurător pe măsură ce aerul din reactor este evacuat în atmosferă [38]. Avînd în vedere că T_2 prezintă caracteristici similare de permeaţie prin polimeri ca şi izotopii stabili H_2 şi D_2 [44], se poate afirma că circulînd un timp, înainte de evacuare în atmosfera înconjurătoare, aerul din incinta reactorului printr-o cascadă continuă de separare cu membrane de ACA [45] s-ar putea separa T_2 degajat în incinta reactorului.

În fine avînd în vedere că există un efect izotopic la permeaţia H_2 şi D_2 prin membranele de ACA, $Q(H_2) / Q(D_2) > 1$, acestea ar putea fi folosite, într-o configuraţie de cascadă cu "membrană continuă" [45-47] pentru separarea parţială a D_2 dintr-o sursă industrială de hidrogen [48].

Notă:

Membranele ACA şi Aclar 22 au fost furnizate de dr. W. Schell de la Separex Membrane Systems, Anaheim, Ca. şi respectiv de dr. F. Gondorkin de la Allied Signal, Morristown, N.J., S.U.A.

Bibliografie

1. MITCHELL, J. K., Philadelphia J. Med. Sci., **13**, 1831, 36.
2. CRANK, J. şi PARK, G. S., "Diffusion in Polymers", Academic Press, New York, 1968, p. 41.
3. LONSDALE, H. K., J. Membrane Sci., **18**, 1982, p. 81.
4. HWANG, S. T., KAMMERMEYER, C. K. şi CHOI, C. K., Sep. Sci., **9**, 1974, p. 461.
5. FICK, A., Pogg. Ann., **94**, 1855, p. 59.
6. PAUL, D. R., şi MOREL, G., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **15**, Wiley, New York. 1981, p. 92.
7. HWANG, S. T. şi KAMMERMEYER, "Membranes in Separation", Wiley, New York, 1975, p. 261.

8. STANNETT, V., HOPFENBERG, H.B. şi PETROUPOULOS, J. H., "Macromolecular Science", Ed., BAWN, C.H.W., Buterworth, Londra, 1972, p. 329.
9. STERN, S. A. şi FRISCH, H. L., Ann. Rev. Mater. Sci., **11**, 1981, p. 523.
10. KOROS, W. J. şi CHERN, R. T., "Handbook of Separation Process Technology", Ed. ROUSSEAU, R. W., Wiley, New York. 1987, p. 862.
11. GRAHAM, T., Phil. Mag., **32**, 1866, p. 401.
12. MERCEA, P., Rev. Chim (Bucureşti), **33**, 1982, p. 435.
13. MERCEA, P., MUREŞAN, L. şi MERCEA, V., J. Membrane Sci., **24**, 1985, p. 297.
14. MERCEA, P. -V. şi BÂRŢAN, M., J. Membrane Sci., **59**, 1991, p. 353 în curs de apariţie.
15. BARRER, R. M., "Diffusion in and through Polymers", Cambridge University Press, Cambridge, 1951, p. 32.
16. ALLEN, S. M., FUJII, M., STANNETT, V., HOPFENBERG, H., B. şi WILLIAMS, J. L., J. Membrane Sci., **2**, 1977, p. 153.
17. MICHAELS, A. S. şi BIXLER, H. J., "Progress in Separation and Purification", Ed. PERRY, E. S., **1**., Wiley-Interscience, New York, 1968, p. 143.
18. HIRSCHFELDER, J. O., BIRD, R. B. şi CURTIS, C. F., "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley, New York, 1954, p. 1110.
19. ANDRUSOW, L., "Diffusion", Landolt-Börstein, **5**, Transportphänomene, Springer, Heidelberg, 1969, p. 12.
20. SCHELL, W. J., LAWRENCE, R. W. şi KING, W. M., R.E.D.A., Report Nr. FE-2000-4, Octombrie 1976, El Monte, California, S.U.A.
21. FINKEN, H., "Asymetric Membranes for Gas Separation", ACS Symposium Series 269, Ed., LOYD, D. R., Washington. 1985, p. 245.
22. HENSEMA, E. R. şi SMOLDERS, C. A., "Gas Separation Technologies", Ed. E. Vansant şi R. Dewolfs, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 373.
23. MERCEA, P. -V., SILIPAŞ, D. şi SZIKLER, E., date nepublicate
24. xxx Catalog Aclar, Allied Signal. Morristown. S.U.A., 1987.
25. MASTON, S.L., LOPEZ J. şi QUINN, J. A., Chem. Eng, Sci., **38**, 1983, 503.
26. SCHELL, W. J., HOUSTON, C. D. şi HOPPER, W. J., Oil & Gas.J., **8**, 1983, 50.
27. SCHELL, W. J. şi HOUSTON, C. D., Chem. Eng. Prog., **10**, 1982, 33.
28. SCHELL, W. J. şi HOUSTON, C. D., Simpozionul de Separări Industriale de Gaze, Washington DC, S.U.A., 14-15, iunie, 1982.
29. SCHELL, W. J. şi HOUSTON, C. D., Energy Prog., **3**, 1983, p. 96.
30. MILLER, B. D., RICHARDS, R., SCHOTT, M. E., şi PRING, S., National Meeting of American Institute of Chemical Engineering, Anaheim, S.U.A., 20-23 mai, 1984 şi Energy Prog., **5**, 1985, p. 25.
31. SCHELL. W. J. şi HOUSTON, C. D., National Petroleum Refiners Association Annual Meeting, San Antonio, S.U.A., 24-26 mai 1985.
32. APTEL, P., CHALLARD, N., CUNY, J. şi NEEL, J., J. Membrane Sci., **1**, 1976, p. 271.
33. SCHELL, W. J., WENSLEY, C. G., CHEN, M. S. K., VENNGOPAL, K. G., MILLER, B. D. şi STUART, J. A., Gas Sep. & Purific., **3**, 1989, p. 161.
34. JENSEN, R. J., JUDD, P. şi SULLIVAN, J. A., Los Alamos Sci., **3**, 1982, p. 20.
35. MERCEA, P. şi MURESAN, L., "Separarea şi Utilizarea Izotopilor" Ed. CJUTC, Cluj, 1982, p. 193.
36. MASTAN, I., TODEREAN, A., COSMA, C., COZAR, O. şi ZNAMIROVSCHI, V. Studia UBB, Phys., **33**, 1988, p. 28.
37. xxx Prospect GKSS, "Membranverfahren", Gestaacht, R.F.G., 1987.
38. BELTER, W. G., Proceedings of 8th AEC Air Cleaning Conference, Oak Ridge, Tennesse, S.U.A., 1963.
39. URSU, I., "Energia Atomică", Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1973, p. 270.
40. OHNO, M., OZAKI, O., SATO, H., KIMURA, S. şi MIYAUCHI, T., J. Nucl. Sci. & Techn., **14**, 1977, p. 589.
41. OHNO, M., MORIUSE, T., OZAKI, O. şi MIYAUCHI, T., J. Nucl. Sci. & Techn., **15**, 1978, p. 411.
42. STERN, S. A., şi WANG., S.-C., AIChEJ., **26**, 1980, p. 891.
43. STERN, S. A., şi LEONE, S. M., AIChEJ., **26**, 1980, p. 881.
44. HUGES, R., AWRE-Report 0-17/62, Aldermaston, Anglia, 1962.
45. CHEN, S., KAO, Y. -K. şi HWANG, S. -T., J. Membrane Sci., **26**, 1986, p. 143.
46. HOOVER, K. C. şi HWANG, S. -T., J. Membrane Sci., **10**, 1982, p. 253.
47. HWANG, S. -T. şi THORMAN, J. M., AIChEJ., **15**, 1980, p. 558.
48. PECULEA, M., "Apa Grea", Scrisul Românesc, Craiova, 1984, p. 272.

Intrat în redacţie: 17.VII.1990

brevete

PROCEDEU DE SEPARARE A Ni DIN CATALIZATORI UZAŢI

Brevet RO nr. 101 124

Invenţia prezintă un procedeu de separare a Ni din catalizatori uzaţi.

Procedeul de separare a Ni constă în calcinarea catalizatorului uzat timp de 4-6h în aer la 400-600° C, dezagregarea cenuşei în acid azotic 55-57% concentraţie, urmată de răcire-diluare cu apă demineralizată, filtrare pentru separarea şlamului silicios. Soluţia de azotat de Ni se purifică de ionii de Fe^{3+} şi eventual Al^{3+} prin precipitare cu soluţie de NH_4OH, Na_2CO_3, NH_4OH sau cu adaos de $Ni(OH)_2$ sau $NiCO_3$ solid.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:
- permite recuperarea Ni din catalizatori de Ni/suport, folosiţi în procesele de hidrogenare selectivă a grăsimilor.

Cerere de brevet nr. 133 173
Data înregistrării: 22.04.88
Data eliberare brevet: 30.04.91
Int. Cl^5.: C 01 G 53/00

Solicitant; Titular: Intreprinderea Rafinăria "Vega" Ploieşti

CATALIZATOR PENTRU DECARBONILAREA MASEI DE REACŢIE DE LA OXIDEHIDROGENAREA N-BUTENELOR LA BUTADIENĂ ŞI PROCEDEU DE OBŢINERE A ACESTUIA

Brevet. RO nr.: 101 760

Invenţia de faţă prezintă un catalizator specific reacţiilor de decarbonilare, de destrucţie a compuşilor cu oxigen (aldehide, cetone, acizi), care se formează în procesul de dehidrogenare oxidativă a n-butenelor la butadienă, precum şi procedeul de preparare a catalizatorului.

Componentele active ale catalizatorului sînt compuşi cu structură spinelică pe bază de Fe, Ni, Ba-O, alcalinizaţi cu carbonaţi de sodiu, potasiu, care se prepară prin metoda coprecipitării din soluţie sau prin reacţie în faza semisolidă.

Înainte de utilizare, catalizatorul este supus activării termice şi este redus în reactor.

Cerere de brevet nr.: 133 104
Data înregistrare: 18.04.88
Data eliberare brevet: 30.07.91
Int. Cl^5.: B 01 J 23/76

Solicitant; Titular: Combinatul Petrochimic, Borzeşti, judeţul Bacău

MIHAI BELCU
EUGEN PINCOVSCHI

Solubilitatea limită a carbonatului de calciu în soluţii de săruri de amoniu

C.Z.: 661.66

The calcium carbamate precipitation reaction: $Ca^{2+} + 2H_2NCOO^- \rightleftarrows Ca(H_2NCOO)_2$ was proposed as a limiting mechanism of the $CaCO_3$ solubility in the solutions containing more than 4.5 M NH_4^+ / 1. The precipitation experiments performed in an alkaline medium, showed that up to 50% carbamate is carried away, at 60°C in the precipitate got by contacting the armonium nitrate and carbonate solutions with those of calcium nitrate. For the solubility product, the value of log $Ps_{Ca(H_2NCOO)} = -16,2 \pm 0.8$, at 20°C was determined. Thus it explains the possibility of carrying away the chemically bond ammonium in the calcium carbonate, got as a secondary product during the calcium nitrate conversion process.

Предлагаются в качестве механизма предельной растворимости $CaCO_3$ в растворах с более 4,5 M NH_4^+ / 1 реакция осаждения карбоната калъция: $Ca^{2+} + 2H_2NCOO^- \rightleftarrows Ca(H_2NCOO)_2$. . Опыты осаждения в щелочной среде показывают увлечение при 60° До 50% карбамата в осадок контракции растворах нитрата и карбоната аммония с растворами нитрата калъция. Установлено у вещества растворимости при 20°C значение log $Ps_{Ca(H_2NCOO)_2}$. Объясняется возможностъ увлечения аммония химическо связанной Формой в карбонате калъция в следствии вторичного вещества в процессе конверсии нитрата аммония

Consideraţii teoretice

Într-o lucrare anterioară [1] s-a prezentat un mecanism care explică sporirea solubilităţii carbonatului de calciu în soluţiile amoniacale prin intermediul ionului complex monocarbamat de calciu, conform procesului global:

$$CaCO_3 + NH_4^+ \rightleftarrows CaH_2NCOO^+ + H_2O \qquad (1)$$

Din punct de vedere teoretic, această sporire a solubilităţii ar trebui să fie direct proporţională cu concentraţia ionilor amoniu din soluţie. Practic, după cum rezultă din tabelul 1, atît pentru sistemul deschis (schimb liber de bioxid de carbon cu atmosfera) cît şi pentru sistemul închis [2] există o limită în ceea ce priveşte sporirea solubilităţii, după care, la concentraţii mai ridicate în ioni amoniu, poate avea loc chiar o reducere a acesteia. Pentru explicarea acestui fenomen s-a pornit de la premiza că pe măsura creşterii concentraţiei ionilor are loc şi reacţia:

$$Ca^{2+} + 2H_2NCOO^- \rightleftarrows Ca\left(H_2NCOO\right)_2 \qquad (2)$$

carbamatul de calciu format fiind insolubil.

Procesul poate fi caracterizat cu ajutorul produsului de solubilitate:

$$Ps_{Ca\left(H_2NCOO\right)_2} = [Ca^{2+}] \cdot \left[H_2NCOO^-\right]^2 \qquad (3)$$

Se prezintă în continuare o serie de date experimentale în sprijinul acestei ipoteze, precum şi modalitatea de determinare a valorii numerice pentru produsul de solubilitate al carbamatului de calciu la temperatura de 20°C.

Deşi ionii carbamat se pot forma în orice soluţie amoniacală neutră sau alcalină aflată în contact cu bioxidul de carbon din atmosferă, datele de literatură asupra carbamaţilor sînt relativ sărace. Explicaţia constă în primul rînd în dificultatea de a lucra cu soluţii de carbamat, dată fiind reacţia de hidroliză:

$$H_2NCOO^- + H_2O \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^- \qquad (4)$$

Ing. MIHAI BELCU şi prof. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.

Tabelul 1

SOLUBILITATEA LIMITĂ A CARBONATULUI DE CALCIU (mM/l) ÎN SOLUŢII DE AZOTAT DE AMONIU

Condiţii de lucru	Concentraţia NH_4NO_3, M/l						
	0,5	1	2	4	6	8	10
Date proprii, T=20°C, sistem deschis, P_{CO_2} = $=1,05\cdot 10^{-3}$ at.	63	69,5	95	116	118	117	120
Date cf.[2], T=25°C, sistem închis	4,6	6,4	8,2	10,0	10,3	10,0	9,0

B e r n a r d [3], care a studiat comportarea chimică a carbamaţilor afirmă că reacţia (4) decurge relativ rapid la 20°C pentru carbamaţii de sodiu, potasiu şi argint (timpi de ordinul minutelor), dar nu este totală, la echilibru existînd încă peste 10% carbamat nedescompus, procentaj care creşte cu creşterea concentraţiei soluţiei. Concluziile sînt confirmate de C l a u d e [4]. Despre carbamatul de calciu se menţionează că acesta se descompune rapid, cu formare de precipitat de carbonat de calciu, fără a se indica date cantitative. Studiind echilibrul solid-lichid în sistemul NH_3-CO_2-H_2O, T e r r e s [5] şi apoi G u y e r [6] determină domenii de cristalizare a carbamatului de amoniu şi a sării duble $NH_4H_2NCOO \cdot 2NH_4HCO_3$. În instalaţiile industriale de fabricare a sodei calcinate prin procedeul Solvay a fost constatată coprecipitarea carbamatului de sodiu alături de bicarbonat, determinîndu-se 3,1% NaH_2NCOO în cristalele uscate [7]. Acestui aspect nu i s-a acordat însă importanţă, dat fiind că, în faza ulterioară de descompunere termică, acest carbamat trece în carbonat.

Date experimentale

S-au efectuat experienţe de precipitare prin contactarea unor soluţii conţinînd azotat şi carbonat de amoniu cu soluţii de azotat de calciu. Soluţiile au fost preluate dintr-o instalaţie industrială de fabricare a îngrăşămintelor complexe NPK prin atac nitric, avînd compoziţia: NH_4NO_3-9,66 M/l; $H_2NCOONH_4$-2,98 M/l (75,8% din CO_2 total) $(NH_4)_2CO_3$ şi NH_4HCO_3-0,95 M/l, respectiv $Ca(NO_3)_2$-3,79 M/l; NH_4NO_3-0,95 M/l şi NH_4OH-1,17 M/l. Prezenţa hidroxidului de amoniu se datorează operaţiei preliminare de alcalinizare a soluţiei de azotat de calciu pînă la *p*H=10 pentru a preveni descompunerea combinaţiilor conţinînd ioni carbamat, cunoscînd că această specie chimică este stabilă numai în mediu neutru sau alcalin, iar la valori ridicate ale *p*H descompunerea ionilor carbamat este mult încetinită [8]. Încercările de a determina carbamatul în precipitatul obţinut prin analiză chimică nu au dus la rezultate concludente, probabil ca urmare a descompunerii sale pe filtru, în timpul separării de soluţia mumă, şi a spălării. Pentru a pune în evidenţă includerea ionilor carbamat în precipitat s-a determinat conţinutul în amoniu total al soluţiei la diverse grade de precipitare. Prin grad de precipitare se înţelege în acest caz fracţiunea de azotat de calciu adăugat, raportată la cea necesară stoichiometric pentru precipitarea totală a carbonatului.

Modul de lucru a fost următorul: s-au introdus într-un reactor de laborator, prevăzut cu agitator şi un sistem de încălzire controlată, cîte 150 ml de soluţie de azotat şi carbonat de amoniu. S-a adăugat apoi picătură cu picătură (circa 3 ml/min) soluţia de azotat de calciu alcalinizată, întrerupîndu-se alimentarea cu soluţie la atingerea gradului de precipitare prestabilit şi apoi continuîndu-se agitarea timp de 25-30 min, după care s-a prelevat un volum de suspensie de 10 ml. După filtrarea probei prelevate, dintr-o porţiune de soluţie limpede s-a determinat conţinutul de amoniu total printr-o metodă gazvolumetrică (prin tratare cu hipobromit) [3].

Rezultate şi discuţii

Rezultatele sînt prezentate în figura 1, curbele obţinute reprezentînd suprapunerea unor cinetici concurente de precipitare în condiţiile de lucru. În figura 2 se indică procentul molar de carbamat din faza solidă, stabilit conform relaţiei:

$$\frac{\text{nr. moli } Ca\left(H_2NCOO\right)_2 \cdot 100}{\text{nr. moli } Ca\left(H_2NCOO\right)_2 + \text{nr. moli } CaCO_3} = \frac{D_{NH_3} \cdot 100}{2 \cdot G - D_{NH_3}} \qquad (5)$$

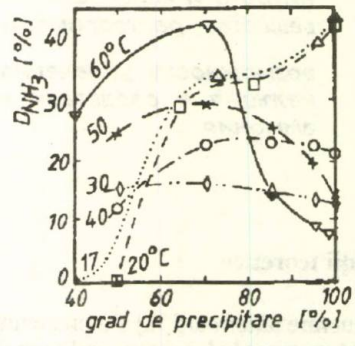


Fig. 1. Scăderea conţinutului de amoniu labil funcţie de gradul de precipitare în domeniul 17 – 60° C

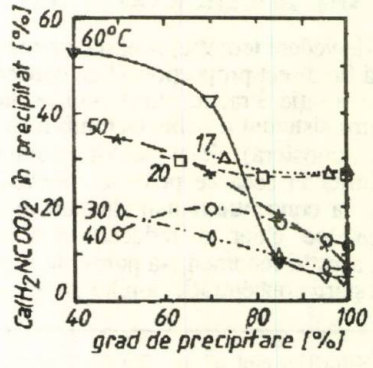


Fig. 2. Variaţia conţinutului de carbamat din faza solidă funcţie de gradul de precipitare în domeniul 17 – 60° C

în care:

D_{NH_3} reprezintă scăderea conţinutului de amoniu prezent în soluţie sub formă de carbonat şi bicarbonat, carbamat şi hidroxid (amoniu labil), %;

G - gradul de precipitare, %.

Se observă că în intervalul 17 - 60°C cantitatea de carbamat de calciu care coprecipită cu carbonatul este apreciabilă, avînd o dependenţă complexă de temperatură.

Compoziţia fazei solide formate este influenţată de raportul vitezelor de precipitare a carbonatului şi carbamatului de calciu, primul compus avînd la temperatura camerei o viteză de precipitare mai mare. Acest lucru este pus în evidenţă de datele din tabelul 2, care arată că, în cazul adăugării "în pulsuri" a soluţiei de azotat de calciu în reactor, cantitatea de carbamat de calciu precipitată este mult redusă faţă de cea antrenată în faza solidă, în cazul adăugării treptate.

Scăderea cantităţii de amoniac antrenată în precipitat sub formă de carbamat la grade de precipitare de 100%, pe măsura creşterii temperaturii, se poate atribui reacţiei de descompunere a carbamatului solid ca urmare a scăderii concentraţiei ionilor carbamat din soluţia cu care se află în contact. Reacţia de descompunere a carbamatului însoţeşte precipitarea la orice temperatură, fiind accelerată la temperaturi mai ridicate. Creşterea cu temperatura a conţinutului de carbamat în faza solidă, la grade medii de precipitare, poate fi explicată prin precipitarea carbonatului de calciu în diverse forme cristalografice. După cum arată W r a y şi D a n i e l s [9], adăugarea de azotat de calciu în soluţii alcaline la temperatura camerei determină precipitarea vateritului; la 30°C începe să aibă loc şi precipitarea calcitului, iar la temperaturi mai mari de 50°C preponderentă devine precipitarea aragonitului. Conform datelor lui K h a r i n [10], la 40°C viteza de creştere a calciului este de peste două ori mai mică decît a vateritului, iar la 60°C viteza de creştere a aragonitului este de circa trei ori mai mică decît a calcitului. Rezultă deci că pe măsura creşterii temperaturii viteza de precipitare a carbonatului de calciu se reduce ca urmare a schimbării varietăţii cristalografice, ceea ce determină ca, la 60°C, viteza de precipitare a carbamatului să fie comparabilă cu cea a carbonatului.

Pentru a se obţine valoarea produsului de solubilitate a carbamatului de calciu s-a făcut apel la prelucrarea pe calculator a datelor experimentale proprii, cu ajutorul programelor prezentate anterior [1]. Se indică în tabelul 3 rezultatele prelucrării cu ajutorul a trei modele matematice diferite. Pe baza lor se propune pentru temperatura de 20°C valoarea $\log Ps_{Ca(H_2NCOO)_2}$ $(M^3 1^{-3})$ $= -16,2 \pm 0,8$

Concluzii

Precipitarea în sistemul $NH_4^+NO_3^-$-$Ca^{2+}CO_3^{2-}$-H_2O, în mediu alcalin şi la concentraţii ridicate ale ionului amoniu, a pus în evidenţă coprecipitarea carbamatului de calciu împreună cu carbonatul de calciu, pe parcursul precipitării fiind antrenată în faza solidă pînă la 50% din cantitatea de ioni carbamat aflată în soluţie.

Pornind de la datele obţinute în experienţele anterioare, urmărind echilibrul în sistemul $CaCO_3$-NH_4NO_3-H_2O, se constată că, începînd de la circa 4,5 M ioni NH_4^+ / 1, solubilitatea maximă a ionilor Ca^{2+} în soluţie este determinată de precipitarea carbamatului de calciu.

Coprecipitarea carbamatului de calciu constituie explicaţia pierderilor relativ ridicate de amoniu în carbonatul de calciu obţinut ca produs secundar în faza de conversie a azotatului de calciu din instalaţiile de fabricare a îngrăşămintelor complexe NPK prin procedeul de atac nitric al rocilor fosfatice.

Tabelul 2

SCĂDEREA CONŢINUTULUI DE AMONIU LABIL (%) LA TEMPERATURA DE 30°C, FUNCŢIE DE MODALITATEA DE CONTACTARE A REACTANŢILOR

Modul de adăugare al soluţiei de $Ca(NO_3)_2$	Grad de precipitare, %				
	50	70	85	95	100
în pulsuri	8,4	13,6	9,4	11,9	15,2
treptat	15,8	15,8	14,6	12,8	12,6

Tabelul 3

REZULTATELE PRELUCRĂRII DATELOR EXPERIMENTALE DE ECHILIBRU ÎN SISTEMUL $CaCO_3 - NH_4NO_3 - H_2O$

Concentraţia NH_4NO_3, M/l	Valorile pentru $\log Ps_{Ca(H_2NCOO)_2}$, conform model:		
	Koubsky–Hladky	Beutier	Edwards
4	-14,775	-16,328	-17,56
6	-14,341	-15,9	-17,686

Bibliografie

1. BELCU, M. şi PINCOVSCHI, E., -Rev.Chim. (Bucureşti), **42**, nr.6-7, 1991, p.296
2. GUYER, A. şi SCHÜTZE, H., Helv.Chim.Acta **16**, nr.4, 1933 p.904
3. BERNARD, M., Ann.Chim.**6**, 1961, p. 81
4. CLAUDE, B., Rev.Chim.Min. **2** nr.2, 1965, p.327
5. TERRES, E. şi WEISER, H., Z.Elektroch. **27** nr.9-10, 1921, p.177
6. GUYER, A. şi PIECHOWICZ, T., Helv.Chim. Acta **27**, 1944, p.858
7. MITKEVICI, E.M., Zh.Prikl.Khim.**31**, nr.3, 1958, p.338
8. FAURHOLT, C., J.Chim.Phys. **22** nr.1, 1925, p.1
9. WRAY, J.L., DANIELS, F., J.Am.Chem. Soc.**79** nr.9, 1957, p.2031
10. KHARIN, V.M., Zh.Fiz.Khim. **48** nr.7, 1974, p.1724

Intrat în redacţie: 4.V.1990

OCTAVIAN FLOAREA
ROMULUS DIMA

Valorificarea minereurilor de sulf
I. Procedee de valorificare a minereurilor de sulf

C.Z. : 549.3

Besides some general considerations concerning sulphur reserves, the specific utilization possibilities of volcanic ores containing native sulphur (direct melting with thermal agents, vaporization, combustion, autoclaving, melting-filtration of concentrates method, phase exchange, solvent extraction), regarding the deposit of Călimani Mountains and proposed sulphur extraction techology, are presented.

Представляются кроме некоторых общих рассмотрений серных запасов особенные приемы исполъзования вулканической руды с природной серой (прямое плавление с разными теплоносителями, испарение, сгорание, автоклавирование, метод плавления-филътрироваия концентрата, обмен фаз, экстракция растворителями), ссылаясъ на руду горы Кзлимани и технологии экстракции серы в начале эксплуатации

1. Consideraţii generale asupra rezervelor de sulf

Sulful şi unii compuşi ai acestuia au utilizări industriale foarte diverse, astfel încît consumul naţional de sulf poate constitui un indice util şi sigur al dezvoltării economice [1] În S.U.A. aproximativ 85% din sulf este utilizat la fabricarea acidului sulfuric, industria îngrăşămintelor chimice deţinînd primul loc în privinţa consumului (circa 57%).

Creşterea preţului acestei materii prime, înregistrată după 1975 (de la 18-28 dolari/t la peste 150 dolari/t la începutul anilor '80), a determinat, pe de o parte, reconsiderarea, sub aspect economic, a unor zăcăminte existente, dar pe de altă parte a ridicat în faţa industriilor prelucrătoare probleme diverse, uneori specifice resursei, referitoare la metoda de extracţie.

În aceste condiţii, dat fiind resursele clasice limitate, au apărut pe plan mondial preocupări tot mai susţinute atît pentru descoperirea unor noi resurse cît, mai ales, pentru stabilirea unor tehnologii adecvate de utilizare a acestora. La nivelul anilor 1981 rezervele planetare de sulf elementar provenit din depozite de origine vulcanică cît şi cele asociate gazelor naturale, petrolului şi sulfurilor metalice erau estimate la 5 Gt; la aceste cantităţi se mai poate adăuga sulful conţinut în gips şi anhidrit (rezerve aproape nelimitate), precum şi circa 600 Gt conţinute în cărbuni şi gudroane, pentru a cărui recuperare nu există, încă, dezvoltate tehnologii economice.

Prof. dr. chim. OCTAVIAN FLOAREA şi dr. ing. ROMULUS DIMA, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

În ceea ce priveşte numai rezervele de origine vulcanică, acestea sînt estimate la 9 Mt în S.U.A., 54 Mt în Chile şi 36 Mt în alte regiuni, situate în emisfera vestică. Conţinutul în substanţă utilă al acestora este de 10-50% (în cazuri excepţionale sulf aproape pur), media situîndu-se la 25-30%.

Pe lîngă problemele legate de accesibilitatea acestor zăcăminte, situate deseori în zone aride sau la altitudini mari, principalele dificultăţi, vizînd valorificarea, constau în aspecte tehnice pe care le presupune separarea sulfului de sterilul în care acesta, de regulă, se găseşte diseminat. Se poate afirma că starea naturală de existenţă a sulfului în zăcămînt este determinant, întrucît influenţează tehnicile de exploatare, care la rîndul lor dictează metoda de extracţie.

2. Modalităţi de valorificare a resurselor de sulf de origine vulcanică

Dintre resursele menţionate de un interes aparte se bucură cele de origine vulcanică dat fiind faptul că în acestea sulful se găseşte nelegat (nativ), ceea ce în principiu, ar putea constitui un avantaj deloc neglijabil.

În acest caz exploatarea se realizează prin metode diferite, caracterizate prin complexitate şi varietate, adaptate la specificul condiţiilor concrete ale zăcămîntului şi care se bazează pe trecerea în stare mobilă a componentei utile prin efectuarea asupra minereului a unor operaţii mecanice, hidrodinamice, termice şi/ sau transfer de masă. Indiferent de locul de aplicare (în situ sau la suprafaţă, asupra rocii exploatate anterior), acestea pot fi clasificate [2] în: metode fizice (hidrodinamice, termice), metode chimice (oxidare, reducere), metode fizico-chimice şi biologice.

Exploatarea directă a zăcămîntului se realizează, de regulă, prin topirea sulfului cu agenţi termici corespunzători sau prin arderea parţială sau totală a acestuia.

Este cunoscut *procedeul Frasch* de extracţie, aplicat iniţial unor zăcăminte din S.U.A., extins actualmente la unele exploatări din U.R.S.S., Irak, Polonia, Mexic [3-5], care utilizează ca agenţi de topire (alternativ): apa sub presiune, soluţii de sare, sulf topit, gaze de ardere, vapori de apă.

Costul agentului termic (50-60% din cheltuielile de exploatare) şi randamentul redus de extragere (aproximativ 40%) constitue dezavantaje care nu permit aplicarea metodei totdeauna în condiţii economice. Aplicarea acesteia mai este condiţionată şi de anumite caracteristici geofizice ale masivului (permeabilitate, grad de fisurare, rezistenţă mecanică, distribuţia spaţială a sulfului, permeabilitatea straturilor adiacente), cît şi de aspectele referitoare la problemele de ordin ecologic pe care le ridică.

În funcţie de condiţiile în care se realizează, *metoda arderii* în zăcămînt poate duce exclusiv la SO_2 sau la sulf şi SO_2 (în cazul arderii parţiale). Viabilitatea procedeului [6] trebuie analizată din puncte diferite referitoare, în special, la autotermicitatea procesului, pierderile de căldură în masiv, precizarea condiţiilor de operare (viteza frontului de ardere în strat, consumul de oxidant, permeabilitatea stratului, influenţa umidităţii, concentraţia SO_2, gradul de recuperare a sulfului etc.)

Necesitatea existenţei sulfului nativ în zăcămînt sub formă de depozite cît mai compacte anulează posibilitatea aplicării metodelor geotehnologice menţionate în cazul depozitelor conţinînd sulf diseminat, în aceste situaţii devenind obligatorie prelucrarea minereului extras. Se exclud astfel dezavantajele privind neuniformitatea şi particularităţile geofizice ale stratului, putîndu-se realiza condiţii de operare care să facă posibilă intensificarea proceselor specifice metodei de extracţie utilizate.

Conţinutul de sulf şi gradul de disiminare al acestuia în roca însoţitoare reprezintă caracteristici determinante care decid utilizarea directă a minereului extras sau necesitatea şi a unei faze intermediare de îmbogăţire prealabilă a acestuia.

Extracţia directă din minereu se poate face prin *metode termice* (vaporizare, ardere totală sau parţială) sau prin *extracţie cu solvenţi* [7-11], putîndu-se utiliza (în ultimul caz): sulfură de carbon, derivaţi organici cloruraţi (CCl_4, $C_2H_2Cl_4$ etc), solvenţi petrolieri, unele hidrocarburi aromatice etc.

Conţinutul redus de substanţă utilă al unor zăcăminte face improprie, din punct de vedere tehnologic sau/şi economic extragerea directă din minereu, ceea ce necesită creşterea concentraţiei componentei utile prin operaţii prealabile de preparare, bazate pe diferenţa dintre proprietăţile fizice sau chimice ale constituenţilor ce alcătuiesc materialul iniţial (densitate, duritate, solubilitate, permeabilitate magnetică, capacitate de umectare etc.) Dintre aceste metode, cea mai largă utilizare industrială o are concentrarea prin flotaţie, conducînd la suspensii de flotaţie ce pot fi uneori prelucrate fie prin autoclavizare, fie, după o filtrare prealabilă, sub formă de concentrate de sulf.

Autoclavizarea, proces termic care constă în încălzirea cu abur direct, sub presiune, a suspensiilor provenite de la flotaţie (conţinînd 40-50% fază solidă), în prezenţa, în cantităţi foarte mici, a unor agenţi specifici care determină, în esenţă, hidrofilia sterilului, neumectabil de sulful topit, poate duce fie la obţinerea sulfului granular, fie la sulf topit. Există o diversitate de factori care influenţează direct eficienţa proceselor ce au loc în autoclavă: compoziţia mineralogică a rocii de însoţire (prin caracterul sulfofob al mineralelor), viscozitatea sulfului, coalescenţa picăturilor de sulf, distribuţia granulometrică a solidului, *p*H suspensiei, concentraţia în fază solidă a acesteia etc.

În ceea ce priveşte concentratele obţinute prin filtrarea suspensiilor îmbogăţite cu sulf, rezultate din faza de flotaţie a minereului, acestea pot fi prelucrate fie prin metoda de topire-filtrare, fie prin metoda de schimb fazic sau prin ardere.

Esenţa metodei de *topire-filtrare* constă în încălzirea concentratului peste temperatura de topire a sulfului (care duce la îndepărtarea totală a umidităţii remanente) şi filtrarea ulterioară a sulfului lichid. Metoda prezintă ca avantaj important, faţă de autoclavizare, faptul că nu necesită reactivi de separare a sulfului şi permite, totodată, obţinerea unei purităţi mari a sulfului. Din proces rezultă însă turte de filtrare al căror conţinut de sulf poate atinge 50%, ceea ce reclamă atît reducerea concentraţiei sterilului din concentrat, cît şi recircularea turtelor.

Metoda schimbului fazic constă în aglomerarea rocii sterile în topitura concentratului în prezenţa unui lichid cu punct de fierbere ridicat şi separarea ulterioară a sterilului de topitura de sulf.

Acţiunea reactivilor utilizaţi (soluţii apoase de $CaCl_2$, $MgCl_2$ $Ca(NO_3)_2$) se manifestă prin adsorbţia selectivă a acestora pe suprafaţa particulelor de steril, care favorizează formarea unor flocule stabile; randamentele de extracţie ating 85 - 95%.

Metodele de valorificare a minereului de sulf (vaporizare, extracţie cu solvenţi, autoclavizare, topire-filtrare şi schimbul de fază) prezintă ca principal avantaj obţinerea sulfului de puritate ridicată. În condiţiile în care extracţia directă este posibilă, primele două modalităţi se consideră a fi cele mai indicate, întrucît necesită, în general, o prelucrare redusă a minereului.

Dezavantajele majore ale acestora se dovedesc a fi la fel de importante: viteza redusă a procesului, randamentele de extracţie relativ reduse, toxicitate, inflamabilitate, cost ridicat al solvenţilor.

Prepararea prealabilă a minereului, necesară în cazul aplicării metodei de autoclavizare sau de obţinere a concentratelor, pe lîngă faptul că amplifică numărul etapelor procesului tehnologic, prezintă şi dezavantajul unui consum suplimentar de energie, precum şi perderi de substanţă utilă ca urmare a randamentului încă scăzut al operaţiei.

Procedeele menţionate se pot utiliza pentru obţinerea sulfului tehnic, absolut necesar în unele procese chimice, dar nici unul nu permite extracţia sulfului piritic, posibil a fi valorificat numai prin ardere. În cazul în care scopul valorificării este să susţină industria acidului sulfuric, ca fiind cea mai mare consumatoare de sulf, atunci combustia directă din minereuri este mai avantajoasă decît extracţia sulfului urmată de arderea sa ulterioară [12].

3. Aspecte generale privind minereul de sulf din Călimani şi valorificarea prin autoclavizare a acestuia

Minereul de sulf indigen este un zăcămînt de origine vulcanică. Structura rocilor este poroasă, sulful fiind prezent în asociaţii dintre care se amintesc ca tipuri principale: asociaţia sulf elementar - silice amorfă, asociaţia silice amorfă - sulf elementar - pirită, asociaţia silice amorfă - hematit, asociaţia silice amorfă - minerale argiloase.

În asociaţiile menţionate sulful este prezent fie sub formă de granule de dimensiuni mai mici de 0,1 mm ce impregnează roca silicioasă, fie sub formă de cuiburi, filoane cu dimensiuni de ordinul a cîtorva centrimetri şi chiar lentile. Distribuţia sulfului în masa andezitului silicifiat este neuniformă şi accidentală.

Minereul de sulf este dur, din cauza proporţiei mari de siliciu, ceea ce necesită o anume tehnică de mărunţire şi utilaje corespunzătoare.

În ceea ce priveşte zăcămîntul ca atare, acesta se caracterizează printr-o pronunţată neuniformitate, în exploatarea din carieră apărînd zone cu roci silicioase sau andezitice, ceea ce duce la sorturi de minereu care se comportă diferit în faza de extragere a sulfului.

În condiţiile trecerii la exploatarea industrială, prin deschiderea exploatării miniere, valorificarea minereului vulcanic s-a impus cu necesitate atît prin dimensiunea investiţiei, cît şi prin cererea de sulf a industriei, în condiţiile reducerii importului. Fără a insista asupra argumentelor tehnologice, economice, ecologice sau de altă natură care ar fi trebuit să justifice luarea unei decizii, se precizează că opţiunea a fost făcută pentru varianta de prelucrare a minereului prin flotaţie - autoclavizarea suspensiilor - filtrarea sulfului autoclavizat, ce ar fi trebuit să ducă la obţinerea de sulf tehnic, util tehnologiei indigene de obţinere a acidului sulfuric.

Este de menţionat că studiile pe baza cărora s-a realizat instalaţia de autoclavizare, ca şi concepţia însăşi de proiectare n-au permis reproducerea procesului tehnologic. Cercetările au fost reluate la scară pilot de laborator şi industrială în cadrul catedrei de Inginerie Chimică din Institutul Politehnic Bucureşti [13], permiţînd atît stabilirea condiţiilor de valorificare prin procedeul amintit, cît şi găsirea unor soluţii tehnice care să facă mai economic procesul, prin recuperarea unei părţi din energia termică necesară. Rezultatele au fost concretizate într-un procedeu tehnologic omologat şi două brevete de invenţie [14, 15].

Deşi dificil de controlat, necesitînd un consum energetic ridicat şi un proces tehnologic de sine stătător, autoclavizarea suspensiilor de flotaţie se justifică prin aceea că permite obţinerea de sulf tehnic (evident, după filtrarea ulterioară); procedeul impune reutilizarea turtelor de filtrare şi luarea de măsuri de prevenire a poluării atît pentru apele de la flotaţie, cît şi pentru cele provenite de la faza de topire a sulfului în autoclavă.

Reţinînd posibilitatea de valorificare, ca sulf tehnic, a minereului din Călimani, cercetările noastre s-au canalizat spre o valorificare mai economică, prin ardere, urmărind treptat arderea minereului ca atare (neîmbogăţit). Rezultatele acestor cercetări vor fi prezentate şi în alte articole.Ţinînd seama şi de cele afirmate în introducerea acestei lucrări, concluzia finală este că sulful din Călimani trebuie şi poate fi valorificat.

Bibliografie

1.DALE, J.M., Mining Engineering, 1981, p. 1 341.
2.ARENS, V.J., Metode geotehnice pentru extracţia substanţelor minerale utile, Moscova, 1975.
3. ARENS, V.J., ş.a., Elaborarea şi asimilarea tehnologiei de topire a sulfului în subteran, Moscova, 1977
4. ARENS, V.J., GAIDIN, A.M., Bazele geologo-hidrogeologice ale metodelor geotehnologice de extracţie a substanţelor minerale utile, Moscova, 1978
5. MENKOVSKI, A.M., ş.a., Sulful nativ, Moscova, 1972.
6. DAŢKO, R.P., ş.a., Perfecţionarea proceselor tehnologice de obţinere a sulfului, Moscova, 1982.
7. GORDIENKO, G.F., Producţia de sulf, Moscova, 1980.
8. x x x Brevet S.U.A., 3 578 418 şi 3 619 147, 1971
9. x x x Brevet F.F.G., 970 194, 1978.
10. x x x Brevet Japonia, 13 659, 1960.
11. x x x Brevet S.U.A., 3 512 943, 1970
12 LUGOWSKA, M., Chemia Stosowana, ser. A, 8, 4, 1964.
13. FLOAREA, O., DOBRE, T., DIMA, R., PLEŞU, V., VASILESCU, P., PRUZSINSZKY, M., şi TIREA, I., Date nepublicate
14. x x x Brevet RO., 86 977, 1984
15. x x x Brevet RO., 86 978, 1984

Intrat în redacţie: 7.I.1991

MARIANA ŞORA
IOAN DAVID
IOAN ŞORA

Separarea suspensiilor solid – lichid prin filtrare în cîmp ultrasonic

C.Z. : 66.066.2

This paper presents the construction and operation of a laboratory ultrasonic field filtering device, having a metal filtering membrane oscillating in the filtrate flow direction. The solid - liquid suspension separation intensification by filtration in an ultrasonic field with this device is justified by the following phenomena accompanying the acoustic waves: acoustic wave propagation as an elastic wave in the suspension liquid medium, the boundary-layer effect near the oscillating filtering membrane and the filtering membrane oscillations propagation in the viscous suspension. The experimental checks confirmed the analytical relations established. Semi-empirical mathematical models of filtration both with and without the ultrasonic field were also worked out.

Представляется строение и работа оборудования филътрования в улътразвуковом поле с металлической колебателъной фильтрющей перегородки в направлении течения филътрата в лабораторном условии. Увеличение отделения суспензий фтлътрованием в улътразвуковом поле при помощи изготовленного оборудования объясняется выявлением явлений звуковых волн: распространение звуковой волны в виде зластичной волны в жидкой среды суспензии, зффекты пограничного слоя вблизи фильтрующей колебательной перегорогки и распространение колебаний филътрирующей перегородки в вязкой суспензии. Опытные данные подтвердили правилъность установленных аналитических отношений. В то же время установленны полузмпирические мате-матические модели филътрирования в присуствии и отсуствии улътра-завукового поля

Printre problemele actuale ale ingineriei chimice se impune şi intensificarea proceselor de transfer în scopul măririi performanţelor utilajelor. În literatură sînt prezentate numeroase cercetări şi realizări privind intensificarea proceselor de transfer prin suprapunerea peste starea staţionară a fluidelor a unor mişcări oscilatorii, care introduc în sistem energii suplimentare, de valoare neglijabilă, în raport cu eficienţa obţinută. Oscilaţiile includ folosirea pulsaţiilor, a vibraţiilor şi a ultrasunetelor [1-4]. În lucrare se prezintă construcţia şi funcţionarea unui filtru ultrasonic, la care membrana filtrantă oscilează după direcţia de curgere a filtratului. Din punct de vedere funcţional şi constructiv, partea principală a utilajului o constituie sistemul oscilator electromecanic format din transductorul magnetostrictiv, cuplat cu concentratorul acustic şi membrana filtrantă metalică.

Conf. dr. ing. MARIANA ŞORA, Universitatea Tehnică – Timişoara, Facultatea de Chimie Industrială
Prof. dr. ing. IOAN DAVID, Universitatea Tehnică – Timişoara, Facultatea de Construcţii.
Prof. dr. ing. IOAN ŞORA, Universitatea Tehnică– Timişoara, Facultatea de Electrotehnică.

Aparent, filtrarea este un proces relativ simplu. Datorită multiplilor factori care o influenţează şi deci a conţinutului ei extrem de complex, elaborarea unei teorii complete a filtrării se realizează cu dificultate. Dacă operaţia clasică de filtrare este încă deficitară, sub aspectul cunoaşterii teoretice complete, informaţiile referitoare la teoria filtrării în cîmp ultrasonic, care se impun însă în practica industrială pe plan mondial, sînt mult mai reduse [5,6].

Construcţia şi funcţionarea utilajului de filtrare în cîmp ultrasonic [7]

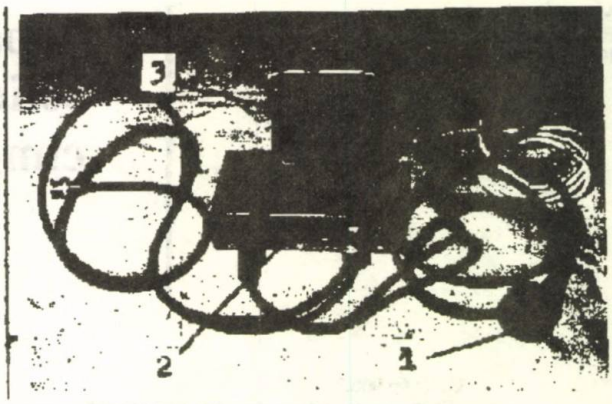
Construcţia unei variante a filtrului realizat este prezentată în figura 1: membrana metalică (sită cu 15 900 ochiuri/cm^2) orizontală, prin intermediul unui concentrator acustic *1* din oţel este pusă în legătură cu transductorul magnetostrictiv *2* din miez de ferită, care reprezintă sursa de oscilaţii mecanice cu frecvenţă ultrasonică. Membrana filtrantă este strînsă între două grătare metalice rigide şi fixată de vîrful concentratorului. Pe cele două coloane ale miezului transductorului este aşezată înfăşurarea de excitaţie *3* care se alimentează de la un generator de înaltă frecvenţă tip GUS-200 [8]. Membrana filtrantă oscilează în direcţia axială a corpului cilindric *4* al filtrului. Sub acţiunea unei dif-renţe de

presiune, circulaţia suspensiei este ascendentă prin corpul filtrului, suspensia solid-lichid introducîndu-se sub planul membranei filtrante, iar lichidul trece prin membrana filtrantă şi se evacuează prin orificiul *5*. Datorită vibrării membranei filtrante, particulele solide nu se pot fixa de aceasta, ochiurile sitei nu se înfundă, ceea ce determină intensificarea filtrării faţă de filtrarea clasică. Particulele solide se aglomerează în spaţiul *6* de sub membrana filtrantă, de unde, periodic, se evacuează prin orificiul *7*. Pentru a asigura o eficienţă maximă a intensificării operaţiei de filtrare în cîmp ultrasonic, este necesară funcţionarea blocului oscilator electromecanic la frecvenţa de rezonanţă, cînd se asigură o amplitudine maximă a oscilaţiilor.

Pentru indentificarea regimului de rezonanţă, deoarece nu există acces la membrana filtrantă, în timpul funcţionării utilajului a fost necesară realizarea unui traductor electronic (fig.2.a, b) Părţile componente ale traductorului sînt: capsula metalică *1* cu cristalul piezoelectric, filtrul activ trece-bandă *2* 18-30 kHz şi sursa de curent continuu 3 de ±9 V. Capsula *1* se aşează cu mîna pe faţa superioară liberă a miezului transductorului (fig.3), semnalul mecanic variabil generat în coloanele transductorului este convertit la nivelul cristalului piezoelectric într-un semnal electric, iar prin intermediul filtrului activ trece-bandă este adus pe ecranul osciloscopului (fig.3). Forma semnalului electric este sinusoidală, putîndu-se citi amplitudinea şi perioada semnalului. Regimul de rezonanţă se indentifică pentru varianta cu amplitudine maximă şi totodată din perioadă se calculează frecvenţa de rezonanţă. Regimul de rezonanţă trebuie controlat şi păstrat pe toată durata operaţiei de filtrare. În cazul filtrării suspensiilor apoase frecvenţa de rezonanţă a fost 19,5 kHz.

La utilajele de filtrare în cîmp ultrasonic, problemele complexe de natură electromecanică, care trebuie rezolvate sînt [9]:

-indentificarea şi controlul frecvenţei de rezonanţă a blocului oscilator ultrasonic;



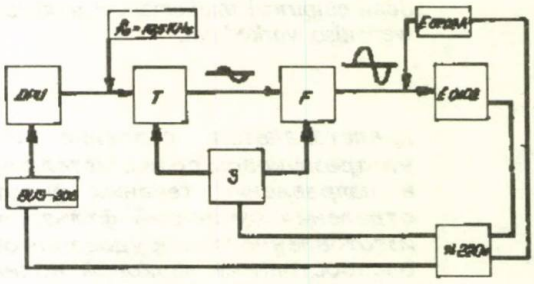


Fig. 2. Traductorul electronic de semnal mecanic variabil:
a – ansamblu general;
b – schemă electrică bloc: DPU – dispozitiv de prelucrare cu ultrasunete; *T* – traductor electronic cu cristal piezoelectric; *F* – filtru activ trece-bandă; GUS – 200 – generator electric de înaltă frecvenţă de 2x100 W; *S* – sursă de curent continuu de ± 9 V; E 0102 – osciloscop electronic; E 0202 A – numărător electronic universal

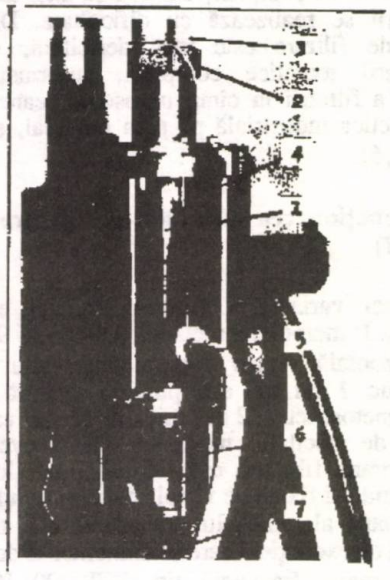


Fig. 1. Utilajul de filtrare în cîmp ultrasonic

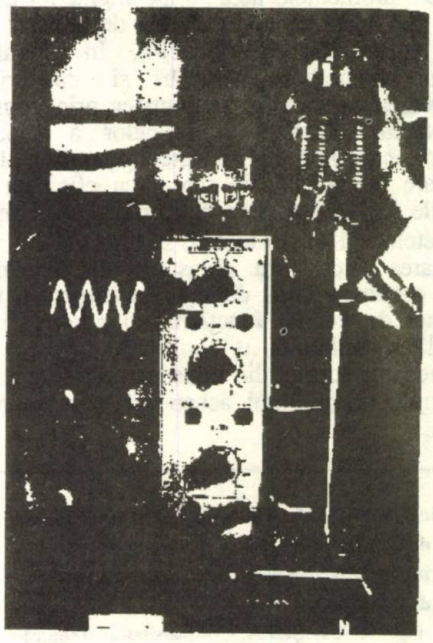


Fig. 3. Vizualizarea pe ecranul osciloscopului a semnalului electric variabil

-asigurarea unui coeficient corespunzător de amplificare al concentratorului acustic;

-stabilirea prin calcul, cu confirmare experimentală, a poziţiei planului nodal la nivelul căruia blocul oscilator se fixează de corpul filtrului;

-folosirea unor transductoare la care randamentul total electroacustic să fie maxim.

Numai astfel energia suplimentară introdusă prin cîmpul ultrasonic în procesul de filtrare devine neglijabilă şi se realizează un proces de înaltă eficienţă. Utilajele de filtrare în cîmp ultrasonic permit mărirea productivităţii de 2-3 ori faţă de varianta clasică.

Explicarea fenomenologică a intensificării filtrării în cîmp ultrasonic

În această lucrare se analizează filtrarea în prezenţa cîmpului ultrasonic, în utilajele cu membrană metalică filtrantă oscilantă în direcţia de curgere a filtratului. Pentru asigurarea reproductibilităţii experienţelor s-au folosit suspensii apoase de talc, cu proprietăţi constante în timp. Rezultatele experimentărilor [10] sînt redate sub forma curbelor ce redau dependenţa volumului specific de filtrat $V(m^3/m^2)$ în funcţie de timp, respectiv variaţia productivităţii utilajului Q_f (m^3/m^2 min) în funcţie de timp. Din aceste curbe se remarcă creşterea semnificativă a volumelor filtrate în acelaşi timp în prezenţa cîmpului ultrasonic, respectiv a productivităţii filtrului, ceea ce evidenţiază intensificarea apreciabilă a operaţiei de filtrare. În figura 4 se prezintă rezultatele experimentărilor efectuate iniţial în absenţa cîmpului ultrasonic (curba *1*), urmată de filtrarea în prezenţa ultrasunetelor (curba *4*) respectiv invers, filtrarea în prezenţa ultrasunetelor (curba *2*), urmată de conducerea procesului în absenţa cîmpului ultrasonic (curba *3*). Din aceste determinări reiese net efectul pozitiv al cîmpului ultrasonic asupra intensificării procesului de filtrare, prin amplificarea instantanee a debitului de filtrat în momentul apariţiei cîmpului ultrasonic, respectiv prin scăderea bruscă şi accentuată a debitului în momentul anulării cîmpului ultrasonic.

La această grupă de utilaje se evidenţiază trei fenomene care însoţesc undele ultrasonice de frecvenţă şi amplitudine mică:

a- propagarea undelor acustice sub formă de unde elastice;

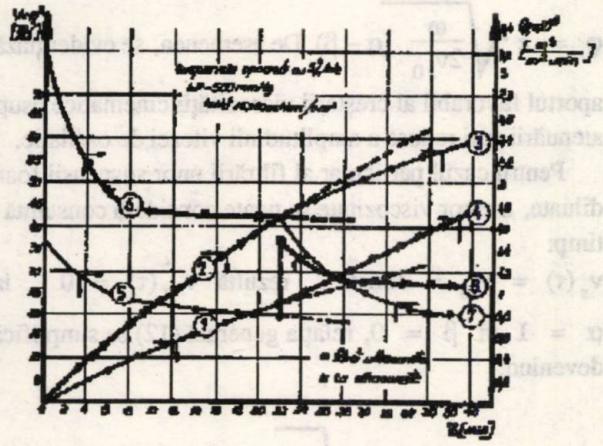


Fig. 4. Variaţia în timp a volumelor filtrate (V) şi a productivităţii (Q_f) a filtrului în prezenţa (x) şi în absenţa ($\cdot$) cîmpului ui ultrasonic

b- efectele de strat limită din vecinătatea membranei filtrante;

c- propagarea oscilaţiilor membranei filtrante prin suspensia vîscoasă.

a. Propagarea undelor elastice într-un mediu se manifestă prin trecerea stării de agitaţie a mediului de la unele particule la altele. Viteza propagării undei, c, este mult mai mare decît viteza de mişcare a particulei şi nu depinde de forţa de perturbare acustică, ci numai de proprietăţile mediului: modulul de elasticitate, $E = \rho c^2$ şi densitatea, ρ.

Din ecuaţia fundamentală a curgerii Navier-Stokes:

$$\frac{\delta \overline{w}}{\delta \tau} + (\overline{w} \cdot \nabla)\,\overline{w} = \overline{g} - \frac{\nabla p}{\rho} + \nu \Delta \overline{w} \qquad (1)$$

în care se neglijează forţele inerţiale $(\overline{w} \cdot \nabla)\,\overline{w}$ şi vîscoase $\left(\nu \Delta \overline{w}\right)$, se obţin, ţinînd cont de ecuaţia de continuitate:

$$\frac{\delta \rho}{\delta \tau} + \rho \nabla \cdot \overline{w} = 0 \qquad (2)$$

şi de ecuaţia compresibilităţii lichidului:

$$\frac{\delta \rho}{\rho} = \frac{1}{E}\, dp \qquad (3)$$

ecuaţiile [7]:

$$\Delta p - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\delta^2 p}{\delta \tau^2} = 0 \qquad (4)$$

$$\Delta \overline{w} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{\delta^2 \overline{w}}{\delta \tau^2} = 0 \qquad (5)$$

care arată că atît presiunea, p, cît şi viteza, w, satisfac ecuaţia undelor, a coardei vibrante.

b. Efectele de strat limită constau în desprinderea periodică a stratului limită format în jurul sîrmelor cilindrice din care este confecţionată membrana filtrantă. Datorită oscilaţiilor membranei filtrante în ambele sensuri ale direcţiei de curgere, desprinderea stratului limită şi formarea vîrtejurilor se realizează succesiv pe ambele feţe ale membranei, în ritmul frecvenţei de oscilaţie. Pe baza condiţiei generale de desprindere a stratului limită [11]:

$$\left.\frac{\delta w_z}{\delta y}\right|_{y=o} = 0 \qquad (6)$$

ţinînd cont de distribuţia vitezelor în stratul limită în cazul mişcării oscilatorii, cu pulsaţia $\omega = 2\pi f$, dată de relaţia [12]:

$$w_z(z,y,\tau) = w_0(z)\left[\cos \omega\tau - e^{-\sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}\, y} \cos\left(\omega\tau - \sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}\, y\right)\right] \qquad (7)$$

se ajunge la ecuaţia trigonometrică

$$\cos\left(\omega\tau - \sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}\, y\right) = \sin\left(\omega\tau - \sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}\, y\right) \quad (8)$$

din a cărei soluţie:

$$\omega\tau = \frac{\pi}{4} + 2k\pi \quad (9)$$

se pot calcula momentele, τ, la care are loc desprinderea stratului limită de pe suprafaţa sîrmelor sitei oscilante. Pentru frecvenţa de 19,5 kHz, la care s-au efectuat experimentările, pentru momentele de desprindere, rezultă valori calculate de ordinul a 10^{-6} s, din care se constată că desprinderea are loc practic continuu, împiedicînd aglomerarea particulelor solide pe membrana filtrantă.

c. În cazul propagării oscilaţiilor membranei filtrante prin suspensia vîscoasă, în ecuaţia Navier-Stokes se pot neglija forţele de inerţie, de presiune şi gravitaţie, simplificări posibile, deoarece în acest fenomen predomină efectele vîscoase prin care se realizează antrenarea în mişcare a lichidului în straturile vecine sitei oscilante. În procesul de filtrare a suspensiilor solid-lichid, datorită creşterii în timp a concentraţiei particulelor în spaţiul de sub membrana filtrantă din corpul filtrului (fig.1), viscozitatea cinematică a suspensiei, ν_s se măreşte în timp. În această situaţie, ecuaţia (1) devine:

$$\frac{\delta w(z,\tau)}{\delta \tau} = \nu_s(\tau)\ \frac{\delta^2 w(z,\tau)}{\delta z^2} \quad (10)$$

Membrana filtrantă (fig.5) efectuează oscilaţii cu viteza:

$$w(z,\tau)\big|_{z=0} = w_0 \cos \dot{\omega}\tau \quad (11)$$

În corelare cu aspectele fizice ale filtrării în cîmp ultrasonic, particulele solide nu aderă la membrana filtrantă oscilantă şi ca urmare se admite

$$\nu_s(\tau) = \begin{cases} \nu_{s0} & \text{pentru } z = 0 \text{ şi } \tau \geq 0 \\ \nu_s(\tau) & \text{pentru } z \neq 0 \end{cases}$$

ν_{s0} fiind viscozitatea cinematică a suspensiei în momentul iniţial.

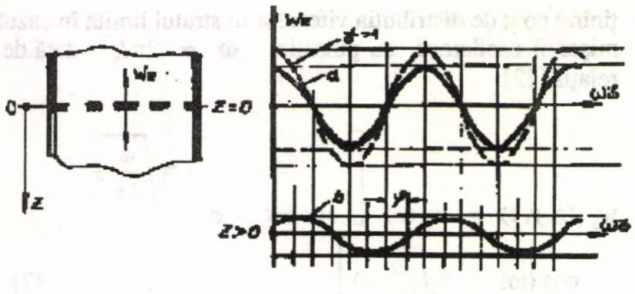


Fig. 5. Schiţă explicativă pentru variaţia vitezei

Viteza de oscilare a lichidului, funcţie de distanţa, z, faţă de membrana filtrantă şi de momentul, τ, de la începutul operaţiei de filtrare, este dată de partea reală a soluţiei ecuaţiei (10), care are forma [13]:

$$w(z,\tau) = \gamma w_0 \sqrt{\frac{\nu_s(\tau)}{\nu_{s0}}} \cdot e^{-z\sqrt{\frac{\omega}{2\nu_{s0}}}(\alpha+\beta)} \cdot \cos\left[\omega\tau - z\sqrt{\frac{\omega}{2\nu_{s0}}}(\alpha-\beta)\right] \quad (12)$$

sau

$$w(z,\tau) = \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha}} w_0 \cdot e^{-z\sqrt{\frac{\omega}{2\nu_{s0}}}(\alpha+\beta)} \cdot \cos\left[\omega\tau - z\sqrt{\frac{\omega}{2\nu_{s0}}}(\alpha-\beta)\right] \quad (13)$$

În aceste relaţii $\gamma < 1$ este un parametru constructiv al membranei filtrante reprezentînd raportul între aria suprafeţei metalice pline a membranei oscilante şi aria suprafeţei ei totale, incluzînd şi orificiile, iar:

$$\alpha = \frac{\nu_{s0}}{\nu_s(\tau)} \text{ şi } \beta = \frac{1}{2\omega} \cdot \frac{\dot{\nu_s}(\tau)}{\nu_s(\tau)} \cdot \frac{\nu_{s0}}{\nu_s(\tau)}$$

Din relaţiile generale (12) şi (13) rezultă că oscilaţiile membranei filtrante se transmit lichidului, oscilaţiile acestuia caracterizîndu-se printr-o amplitudine care scade odată cu îndepărtarea, z, de membrana filtrantă oscilantă şi totodată se defazează în urmă cu mărimea (fig.5) : $\varphi = z\sqrt{\frac{\omega}{2\nu_{s0}}}(\alpha-\beta)$. De asemenea, se evidenţiază aportul favorabil al creşterii viscozităţii cinematice asupra atenuării mai reduse a amplitudinii vitezei de oscilaţie.

Pentru cazul particular al filtrării unor suspensii foarte diluate, a căror viscozitate se poate considera constantă în timp:

$\nu_s(\tau) = \nu_{s0} = \text{const.}$, rezultă $\dot{\nu_s}(\tau) = 0$, iar $\alpha = 1$ şi $\beta = 0$, relaţia generală (12) se simplifică, devenind:

$$w(z,\tau) = \gamma w_0 e^{-z\sqrt{\frac{\omega}{2\nu_{s0}}}} \cdot \cos\left(\omega\tau - z\sqrt{\frac{\omega}{2\nu_{s0}}}\right) \quad (14)$$

Drept consecinţă a prezenţei simultane a celor trei fenomene prezentate are loc menţinerea unei stări de vibraţie în suspensie, distrugerea aglomerării particulelor solide în imediata vecinătate a membranei filtrante şi omogenizarea volumică a suspensiei din întreg spaţiul de sub membrana filtrantă, ceea ce justifică creşterea debitului de filtrant în prezenţa cîmpului ultrasonic, respectiv realizarea unei productivităţi mărite.

Pe baza analizei procesului de filtrare a aceleiaşi suspensii, la aceeaşi diferenţă de presiune, în prezenţa şi în absenţa cîmpului ultrasonic, s-au stabilit relaţiile modelelor matematice semiempirice ale filtrării în cele două situaţii.

Debitul Q de filtrat, cu viscozitatea dinamică η, care trece prin stratul de suspensie de înălţime l_0 (fig.6) şi suprafaţă S, datorită unei diferenţe de presiune, ΔP, este dat de relaţia lui Darcy:

$$Q = K \frac{\Delta P}{\eta l_0} S \qquad (15)$$

în care K este permeabilitatea stratului de suspensie.

Datorită aglomerării particulelor solide în spaţiul de sub membrana filtrantă, permeabilitatea scade în timp.

În absenţa cîmpului ultrasonic, aglomerarea particulelor solide nu este uniformă pe toată înălţimea stratului de suspensie, fiind maximă în imediata vecinătate a membranei filtrante, deci permeabilitatea este minimă în acest loc, la un moment dat. Pentru $\tau = 0$, suspensia este omogenă, avînd aceeaşi permeabilitate K_0 în tot volumul suspensiei, în timp ce pentru $\tau > 0$, permeabilitatea este funcţie de coordonata z şi de timp, adică:

$$\begin{cases} z = 0 \\ K_{(0,\tau)} = K_0 \, f(0,\tau) \end{cases} \qquad \begin{cases} z = l_0 \\ K_{(l_0,\tau)} = K_0 \, f(l_0,\tau) \end{cases}$$

cu

$$K_{(0,\tau)} > K_{(l_0,\tau)} \qquad (16)$$

şi, deoarece permeabilitate scade în timp,:

$$K_{(0,\tau)} < K_0 \qquad (17)$$

Pe baza acestor consideraţii şi a condiţiilor impuse din analiza fenomenului s-a propus o lege de variaţie a permeabilităţii în timp şi de-a lungul înălţimii z, de forma:

$$K = K_0 \frac{1}{(\xi + b)\, t^c + 1} \qquad (18)$$

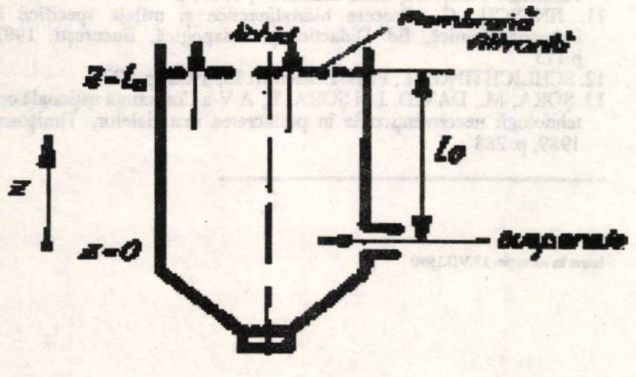


Fig. 6. Schiţă explicativă pentru procesul de filtrare în utilaj

în care:

K_0 este permeabilitatea suspensiei în momentul iniţi ($\tau = 0$);

b şi c - doi parametri care caracterizează suspensia şi membrana filtrantă;

$\xi = \frac{z}{l_0}$ şi $t = \frac{\tau}{\tau_f}$ - variabile adimensionalizate,

τ_r fiind un timp de referinţă (ales în domeniul de palier al debitului).

S-a obţinut, apoi, expresia debitului de filtrat, Q_f trecut prin unitatea de suprafaţă, în absenţa cîmpului ultrasonic:

$$Q_f(t) = K_0 \frac{\Delta P}{\eta l_0} \cdot \frac{1}{1 + (0,5 + b)\, t^c} =$$

$$= K_0 \frac{\Delta P}{\eta l_0} \cdot \frac{1}{1 + a \cdot t^c} \qquad (19)$$

În prezenţa cîmpului ultrasonic, ca urmare a efectelor cîmpului, se consideră că:

- în stratul de suspensie cu înălţimea l_0 particulele solide sînt uniform distribuite, ceea ce determină o permeabilitate medie constantă, la un moment dat;

-la apariţia cîmpului ultrasonic are loc o amplificare instantanee a debitului - cum reiese din experimentări - datorită efectelor undelor ultrasonice, elastice, care determină o rearanjare favorabilă a particulelor din suspensie.

În baza primei ipoteze, permeabilitatea medie, K_m, care este funcţie doar de timp (scade) se determină prin medierea spaţială a permeabilităţii $K(z,t)$:

$$K_m = \frac{1}{l_0} \int_0^{l_0} K(z,t)\, dz \qquad (20)$$

Ţinînd cont de expresia permeabilităţii (18) se obţine:

$$K_m = \frac{K_0}{t^c} \ln \frac{1 + (1 + b)\, t^c}{1 + bt^c} \qquad (21)$$

Expresia debitului de filtrat trecut prin unitatea de suprafaţă, în prezenţa cîmpului ultrasonic, în condiţiile menţinerii aceleiaşi diferenţe de presiune, ΔP, este:

$$Q_{fus}(t) = A_{us} \frac{K_0 \Delta P}{\eta l_0} \cdot \frac{1}{t^c} \ln \frac{1 + (1 + b)\, t^c}{1 + bt^c} \qquad (22)$$

Amplificarea instantanee a debitului de filtrat la apariţia cîmpului ultrasonic, ca urmare a rearanjării favorabile a particulelor so'ide în suspensie, a determinat introducerea unui factor de amplificare $A_{us} > 1$, reprezentînd raportul dintre debitul în momentul iniţial în prezenţa cîmpului ultrasonic şi debitul în momentul iniţial în absenţa cîmpului ultrasonic:

$$A_{us} = \frac{Q_{fus}(0)}{Q_f(0)} > 1 \qquad (23)$$

Pentru a se evidenţia mai clar influenţa cîmpului ultrasonic asupra productivităţii utilajului, deoarece celelalte condiţii (ΔP, η, l_0, K_0) sînt constante, relaţiile debitului de filtrant (22) şi (23) se raportează la debitul de filtrant în momentul iniţial, în absenţa cîmpului ultrasonic, $Q_f(0) = \frac{K_0 \Delta P}{\eta l_0}$, obţinîndu-se astfel relaţiile adimensionale ale modelelor matematice ale filtrării suspensiei în absenţa cîmpului ultrasonic:

$$q_f(t) = \frac{Q_f(t)}{Q_f(0)} = \frac{1}{1 + at^c} \qquad (24)$$

respectiv în prezenţa cîmpului ultrasonic

$$q_{fus}(t) = \frac{Q_{fus}(t)}{Q_f(0)} = A_{us} \cdot \frac{1}{t^c} \cdot \ln \frac{1 + (1 + b)\, t^c}{1 + bt^c} \qquad (25)$$

Parametrii a, b, c, şi A_{us} care intervin în relaţiile modelelor matematice caracterizează suspensia, membrana filtrantă şi prezenţa cîmpului ultrasonic. Aceşti parametri se determină pe baza curbelor experimentale. În figura 7 se prezintă perechile de curbe reprezentînd debitul de filtrat în funcţie de timp, în unităţi raportate, timpul de referinţă, τ_r, fiind acelaşi pentru toate determinările, ales în domeniul de palier al debitelor. În figura 7, cu linie continuă, se prezintă curbele obţinute experimental, iar cu linie întreruptă se prezintă curbele calculate pe baza relaţiilor modelelor (24) şi (25). Se observă că fenomenul studiat este redat cu o precizie bună (eroare sub 5%) de relaţiile stabilite.

S-a stabilit şi un program de calcul în limbaj Basic pentru calculatorul TIM-S, pentru trasarea curbelor model şi pentru tipărirea valorilor funcţiilor pentru diferite valori ale parametrilor a, b, c. Din aceste valori se selectează - în limitele unei erori impuse - perechile de curbe cele mai apropiate de curbele experimentale.

Concluzii

Filtrarea în cîmp ultrasonic se încadrează în domeniul noilor tehnologii specifice ingineriei chimice moderne şi implică rezolvarea unor probleme teoretice şi practice complexe, fiind necesară o colaborare interdisciplinară.

Pentru suspensiile filtrate în cîmp ultrasonic au rezultat productivităţi de peste două ori mai mari decît în absenţa cîmpului ultrasonic, ceea ce confirmă contribuţia acestuia la intensificarea operaţiei de filtrare.

Filtrarea în cîmp ultrasonic se recomandă în practică în cazul separării prin filtrare a unor suspensii solid-lichid cu viscozitate mare.

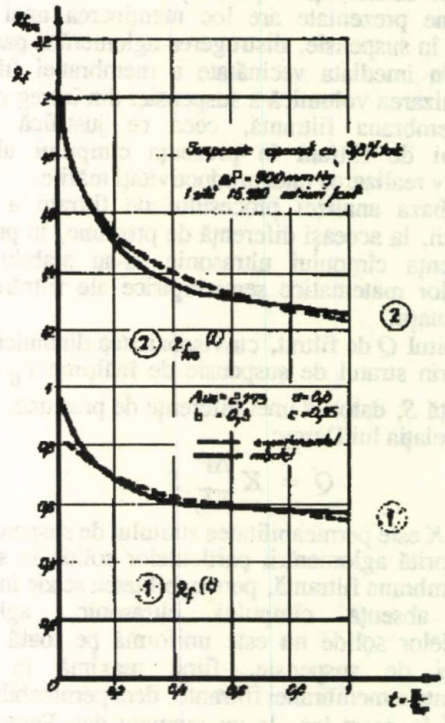


Fig. 7. Variaţia debitului de filtrat în funcţie de timp, în unităţi raportate;
1 – în absenţa cîmpului ulktrasonic; *2* – în prezenţa cîmpului ultrasonic

Bibliografie

1. FLOAREA, O. şi JINESCU, G., Procedee intensive în operaţiile unitare de transfer, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976, p.112
2. COSMA, T., Filtrarea ultrasonică a soluţiilor chimice industriale, Conf. Naţională de Acustică, Bucureşti, II, 1973, p. 193
3. GERSGAL, D.A. şi FRIDMAN V.M., Ultrazvukovaja tehnologiceskaja apparatura, Energia, Moscova, 1976, p. 216
4. MAŢUI, TAKEHISA, şi NISINO, MITITERU, MOL, 26, nr.1, 1988, p.57, Ref. Zurn. (Himija) 19 nr.3, 1989, p.I 77
5. NOVICKIJ, B.G., Primenenie akusticeskih kolebanij v himiko-tehnologiceskih processah, Ed. Himija, Moscova, 1983, p. 76
6 SIDOROV, N.A., LYSENKO, G.V. şi VED, V.E., Voprosy himii i himiceskoj tehnologii, Vysa skola, Harkov, 81, 1986, p.58
7. ŞORA M.,, Contribuţii privind filtrarea suspensiilor solid-lichid în cîmp ultrasonic şi identificare tipului filtrării, Teză de doctorat, Institutul Politehnic Timişoara, 1990
8. x x x Notiţă tehnică: Generator de ultrasunete GUS - 200, Institutul Politehnic Timişoara, SPM, 1986
9. ŞORA, M. şi ŞORA, I., A V-a Conferinţă naţională de tehnologii neconvenţionale în prelucrarea materialelor, Timişoara, 1989, p. 284
10. ŞORA, M. şi KOHN, D., Buletin ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic Timişoara, Seria Chimie 34, 1989, p. 41
11. JINESCU, G., Procese hidrodinamice şi utilaje specifice în industria chimică, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983, p.113
12. SCHLICHTING, H., Phys. Zeitschrift 33, 1932, p. 327
13. ŞORA, M., DAVID, I. şi ŞORA, I., A V-a Conferinţă naţională de tehnologii neconvenţionale în prelucrarea materialelor, Timişoara, 1989, p. 288

Intrat în redacţie: 17.VII.1990

CRISTIAN PĂTRĂŞCIOIU
ION PRECUP
ELENA EFTIMIE
OCTAVIAN BADEA

Modelarea procesului de extracţie în contracurent a aromatelor din amestecurile complexe

C.Z. : 541.123.3

This paper studies the graphical representation, in ternary coordinates, of the liquid - liquid phase equilibrium, based on which its matehmatical model has been developed, using cartesian coordinates. The graphical, stage by stage calculation method of the counter-current extraction was converted to an analytical model, based on which a programme for the extraction process simulation was made up. The model was tested in a ternary system, the results got confirming the proposed model viability.

Анализируется график третичных координат фазового равновесия жидкость-жидкость и на этой основе развивается математическая модель фазового равновесия при исполъзовании декартовы координат. Графичоеская методология ступенчатового расчета зкстракции в противотоке превратилосъ в аналитическую модель. На этой основе реализована программа моделирования зкстракции. Модель тестировали третичной системой, а полученные резулътаты подтверждают жизнеспособность предложенной модели

Modelele matematice analitice ale procesului de extracţie elaborate pînă în prezent, se bazează pe reprezentări ale echilibrului lichid-lichid ce utilizează sub diferite forme coeficientul de activitate al componentului chimic prezent în sistem [1]. Pentru amestecuri complexe determinarea experimentală sau estimarea în baza anumitor criterii a coeficientului de activitate este în cele mai multe cazuri imposibilă. Modelul frecvent utilizat în proiectarea aparaturii de extracţie pentru amestecurile complexe se bazează pe reprezentarea grafică în coordonate ternare a echilibrului lichid-lichid. În forma sa actuală, acest model matematic nu permite tratarea analitică a procesului de extracţie şi nici automatizarea calculelor.

Pornind de la reprezentarea grafică în coordonate ternare a echilibrului lichid-lichid, în această lucrare este prezentat un model matematic original al echilibrului lichid-lichid pentru amestecurile complexe. Pe baza acestei reprezentări analitice a echilibrului lichid-lichid a fost dezvoltat un algoritm de simulare a procesului de extracţie, destinat proiectării aparaturii de extracţie cu fluxuri în contracurent.

Ing. CRISTIAN PĂTRĂŞCIOIU şi dr. ing. ION PRECUP, Institutul de Petrol şi Gaze – Ploieşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimiei.
Ing. ELENA EFTIMIE, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectare pentru Rafinării – Ploieşti.
Ing. OCTAVIAN BADEA , PECO – Tîrgovişte

Modelarea echilibrului lichid – lichid

Reprezentarea uzuală a echilibrului lichid-lichid pentru amestecuri complexe este diagrama triunghiulară, reprezentare ce conţine componentul solubil *A*, componentul solubil *B* şi solventul *C*. Curba de echilibru a amestecului ternar *ABC* se determină experimental, imaginea grafică fiind prezentată în figura 1.

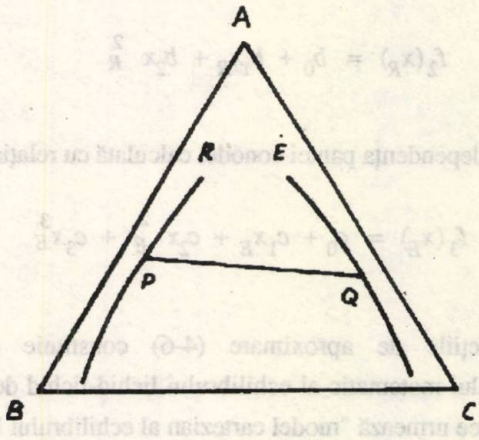


Fig. 1. Reprezentarea echilibrului de fază în diagrama ternară

Dacă în punctul ce defineşte componentul puţin solubil B se construieşte un sistem de axe cartezian xOy, $Ox \perp BC$, unui punct M din domeniul de miscibilitate parţială a sistemului ABC, caracterizat de concentraţiile ternare, X_A, X_B, X_C (fig. 2) îi vor corespunde coordonatele carteziene x şi y, definite prin relaţiile:

$$x = X_C + X_A/2 \qquad (1)$$

$$y = 0{,}8660254\ X_A \qquad (2)$$

Considerînd două puncte experimentale P şi Q situate pe curba de echilibru a rafinatului R, extractului E şi aflate în echilibru (fig. 1), panta conodei PQ are expresia:

$$p = (y_P - y_Q) / (x_P - x_Q) \qquad (3)$$

Datele experimentale sînt constituite din două seturi de valori X_{Aj}, X_{Bj}, X_{Cj}, $j = 1, ..., m$, corespunzătoare celor m puncte experimentale aflate pe curba de echilibru a rafinatului şi respectiv extractului. Utilizînd relaţiile (1) şi (2) se obţin coordonatele corespunzătoare în sistem cartezian x_j, y_j, $j = 1, ..., m$, pentru rafinat şi extract. Pornind de la aceste coordonate carteziene ale punctelor experimentale se determină coeficienţii următoarelor funcţii de aproximare:

pentru domeniul de existenţă a extractului:

$$f_1(x_E) = a_0 + a_1 x_E + a_2 x_E^2 \qquad (4)$$

pentru domeniul de existenţă a rafinatului :

$$f_2(x_R) = b_0 + b_1 x_R + b_2 x_R^2 \qquad (5)$$

pentru dependenţa pantei conodei calculată cu relaţia (3):

$$f_3(x_E) = c_0 + c_1 x_E + c_2 x_E^2 + c_3 x_E^3 \qquad (6)$$

Funcţiile de aproximare (4-6) constituie esenţa modelului matematic al echilibrului lichid-lichid denumit în cele ce urmează "model cartezian al echilibrului lichid-lichid". Acesta poate fi utilizat cu precădere în cazul amestecurilor complexe.

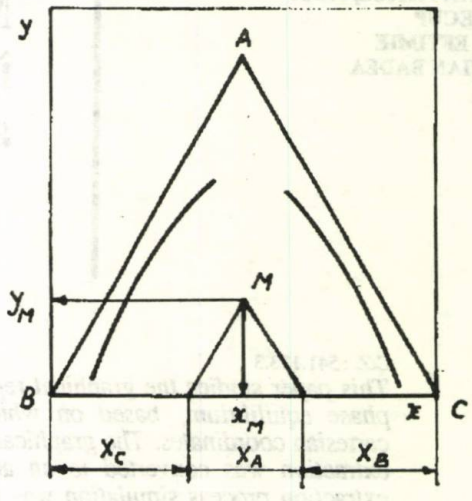


Fig. 2. Transformarea concentraţiilor asociate reprezentării ternare în coordonatele carteziene

Modelarea procesului de extracţie lichid – lichid în contracurent

Pe baza modelului cartezian al echilibrului de fază va fi dezvoltat un model matematic al procesului de extracţie lichid-lichid în contracurent.

Coloana de extracţie lichid-lichid în contracurent poate fi asimilată cu o succesiune de echilibre înseriate. Pentru etapa de proiectare a coloanei de extracţie gradul de libertate este dat de relaţia [2].

$$F = 2(k + 2) \qquad (7)$$

în care k reprezintă numărul de componenţi prezenţi în fiecare fază a sistemului.

În cazul amestecurilor ternare $k = 3$ şi $F = 10$. În mod uzual la proiectarea unei coloane de extracţie se consideră cunoscut: compoziţia alimentării (2 variabile), curba de echilibru prin temperatură şi presiune (2 variabile), compoziţia solventului (2 variabile). Celelalte 4 variabile se pot fixa corespunzător uneia din situaţiile următoare:

a) concentraţiile produsului extract şi rafinat;

b) concentraţia produsului extract, concentraţia în solvent a produsului rafinat şi raţia de solvent;

c) concentraţia produsului rafinat, concentraţia în solvent a produsului extract şi raţia de solvent.

Modelul matematic propus conţine următoarele etape:

- transformarea concentraţiilor ternare ale variabilelor specifice în coordonate carteziene utilizînd relaţiile (1) şi (2);
- determinarea poziţiei (coordonatele) extractului E_1, a rafinatului R_n şi a punctului de operare W;
- calculul treptelor de extracţie E_j - R_j;
- calculul fluxurilor materiale în fiecare treaptă.

Calculul coordonatelor punctelor E_1, R_n, W

Deoarece pot exista trei situaţii privind variabilele independente ce trebuie fixate, în calculul coordonatelor extractului E_1 şi a rafinatului R_n se deosebesc trei cazuri:

a. Variabilele independente sînt coordonatele produsului extract $(x, y)_{PE}$ şi a produsului rafinat $(x, y)_{PR}$

Punctul E_1 este determinat de intersecţia dreptei $\overline{PE\,C}$ cu domeniul de existenţă al extractului (4), abscisa x_{E1} reprezentînd soluţia ecuaţiei (fig. 3):

$$h_1(x_{E1}) = y_{PE}\ \frac{x_{E1} - 1}{x_{PE} - 1} - f_1(x_{E1}) = 0 \quad (8)$$

iar ordonata este dată de (4).

Punctul R_n rezultă prin intersecţia dreptei $\overline{PR\,C}$ cu domeniul de existenţă al rafinatului (5). Abscisa x_{Rn} (fig. 3) este soluţia ecuaţiei:

$$h_2(x_{Rn}) = y_{PR}\ \frac{x_{Rn} - 1}{x_{PR} - 1} - f_2(x_{Rn}) = 0 \quad (9)$$

ordonata fiind calculată cu relaţia (5).

b. Variabilele independente sînt coordonatele produsului extract $(x, y)_{PE}$ şi raţia de solvent (S/F). În acest caz se determină poziţia punctului M (amestecul instabil materie primă-solvent - fig. 4) cu relaţiile:

$$x_M = \frac{(S/F) + x_F}{(S/F) + 1} \quad (10)$$

$$y_M = \frac{y_F}{(S/F) + 1} \quad (11)$$

iar coordonatele punctului E_1 cu relaţiile (8) şi (4).

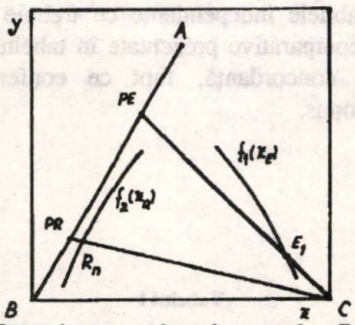


Fig. 3. Determinarea coordonatelor punctelor E_1 şi R_n utilizînd variabilele independente $(x, y)_{PE}$ şi $(x, y)_{PR}$

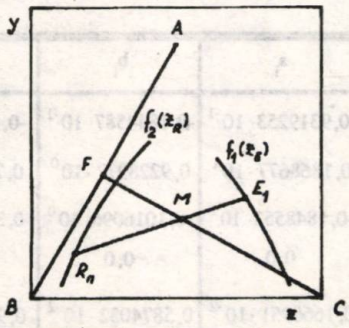


Fig. 4. Determinarea coordonatelor punctelor M şi R_n utilizînd variabilele independente $(x, y)_{PE}$ şi S/F

Punctul R_n este dat de intersecţia dreptei $\overline{E_1 M}$ cu domeniul de existenţă al rafinatului (5), coordonata x_{Rn} reprezentînd soluţia ecuaţiei:

$$h_3(x_{Rn}) = \frac{y_{E1} - y_M}{x_{E1} - x_M}\ (x_{Rn} - x_M) + y_M - f_1(x_{E1}) = 0 \quad (13)$$

iar y_{E1} se calculează cu (4).

Pentru toate cele trei cazuri coordonatele punctului de operare W rezultă prin aplicarea relaţiilor:

$$x_W = \left(y_{RN} - y_F + p_1 x_F - p_2 x_{Rn}\right) / (p_1 - p_2) \quad (14)$$

$$y_W = p_1(x_W - x_F) + y_F \quad (15)$$

în care:

$$p_1 = (y_F - y_{E1})/(x_F - x_{E1}) \quad (16)$$

$$p_2 = y_{Rn}/(x_{Rn} - 1) \quad (17)$$

Calculul unei trepte de extracţie.

Pentru treapta de echilibru j, $j = 1, \ldots, n - 1$, fiind cunoscută poziţia extractului E_j., $(x, y)_{Ej}$, poziţia rafinatului R_j aflat în echilibru pe conida E_j - R_j este dată de intersecţia dintre domeniul de existenţă al rafinatului (5) şi conoda ce trece prin punctul E_j (fig. 5). Abscisa x_{Rj} reprezintă soluţia ecuaţiei:

$$g_1(x_{Rj}) = f_3(x_{Ej})\,(x_{Rj} - x_{Ej}) + y_{Ej} - f_2(x_{Rj}) = 0 \quad (18)$$

iar ordonata y_{Ej} este dată de relaţia (5).

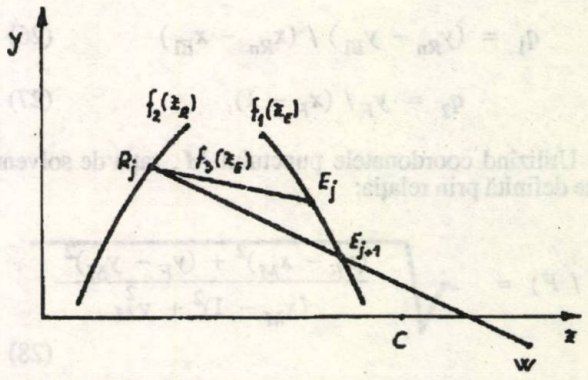


Fig. 5. Determinarea coordonatelor punctelor R_j şi E_{j+1}

Poziţia extractului E_{j+1} aflat în neechilibru cu rafinatul R_j se determină prin intersectarea domeniului de existenţă al extractului (4) cu dreapta de operare $\overline{R_j W}$ (fig. 5). Abscisa x_{Ej+1} se determină prin soluţionarea ecuaţiei,

$$g_2(x_{EJ+1}) = \frac{y_{Rj} - y_W}{x_{Rj} - x_W}(x_{EJ+1} - x_{Rj}) + y_{Rj} - f_1(x_{Ej+1}) = 0 \quad (19)$$

iar ordonata cu relaţia (4).

În cazul în care nu se realizează un echilibru complet, fracţia de echilibru teoretic *fet* este dată de:

$$fet = \frac{p_2(1 - x_{Ej}) + y_{Ej}}{p_2 - f_3(x_{Ej})} \cdot \sqrt{\frac{1 + f_3(x_{Ej})^2}{(x_{Rj} - x_{Ej})^2 + (y_{Rj} - y_{Ej})^2}} \quad (20)$$

Calculul fluxurilor materiale

Debitele fluxurilor E_1 şi R_n se calculează astfel:

$$E_1 = M \sqrt{\frac{(x_{Rn} - x_M)^2 + (y_{Rn} - y_M)^2}{(x_{Rn} - x_{E1})^2 + (y_{Rn} - y_{E1})^2}}; \quad (21)$$

$$R_n = M - E_1 \quad (22)$$

$$M = F\,[\,(S/F) + 1\,] \quad (23)$$

În cazul în care variabilele independente sînt coordonatele produsului extract şi rafinat, poziţia punctului M este fixată prin relaţiile:

$$x_M = (q_1 x_{Rn} - y_{Rn} - q_2) / (q_1 - q_2) \quad (24)$$

$$y_M = q_2(x_M - 1) \quad (25)$$

în care:

$$q_1 = (y_{Rn} - y_{E1}) / (x_{Rn} - x_{E1}) \quad (26)$$

$$q_2 = y_F / (x_F - 1) \quad (27)$$

Utilizînd coordonatele punctului M, raţia de solvent este definită prin relaţia:

$$(S / F) = \sqrt{\frac{(x_F - x_M)^2 + (y_F - y_M)^2}{(x_M - 1)^2 + y_M^2}} \quad (28)$$

Pentru un echilibru j fluxurile materiale sînt determinate prin intermediul punctului W:

$$R_j = W \sqrt{\frac{(x_{Ej+1} - x_W)^2 + (y_{Ej+1} - y_W)^2}{(x_{Rj} - x_{Ej+1})^2 + (y_{Rj} - y_{Ej+1})^2}} \quad (29)$$

unde:

$$E_j = R_j + W \quad (30)$$

$$W = F \cdot (S/F) - R_n \quad (31)$$

Simularea procesului de extracţie

Pentru simularea procesului de extracţie a fost utilizat sistemul benzină - hidrocarburi aromate (A) - hidrocarburi nearomate (B) - soluţie *NMP* cu 10% H_2O (C) [4]. Prelucrarea datelor experimentale asociate echilibrului de fază au condus la valorile numerice din tabelul 1 ale coeficienţilor funcţiilor de aproximare (4), (5) şi (6).

Algoritmul de simulare a procesului de extracţie urmăreşte etapele descrise în cadrul modelului, schema logică a algoritmului fiind prezentată în figura 6. Ecuaţiile neliniare prezente în model au fost soluţionate cu ajutorul metodei Newton-Raphson [3]

Programul de calcul a fost realizat în limbajul FORTRAN şi rulat pe un calculator FELIX M 118b. Un exemplu de control privind execuţia programului de simulare este prezentat în tabelul 2.

Rezultatele obţinute cu ajutorul modelului de simulare sînt foarte apropiate de cele prezentate în [4]. Algoritmul de simulare a fost verificat în toate cele trei situaţii privind variabilele independente ce trebuie specificate. Rezultatele comparative prezentate în tabelul 3 indică o foarte bună concordanţă, fapt ce conferă acurateţe modelului propus.

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENŢILOR FUNCŢIILOR DE APROXIMARE ASOCIATE ECHILIBRULUI LICHID - LICHID

Coeficient	a_i	b_i	c_i
0	$-0,9319253 \cdot 10^{-1}$	$-0,1844587 \cdot 10^{-1}$	$-0,4838198 \cdot 10^{1}$
1	$0,1868677 \cdot 10^{1}$	$0,9228977 \cdot 10^{0}$	$0,7956962 \cdot 10^{1}$
2	$-0,1848553 \cdot 10^{1}$	$-0,1016096 \cdot 10^{0}$	$-0,30903014 \cdot 10^{1}$
3	0,0	0,0	0,0
Abatere stand.	$0,1666951 \cdot 10^{-2}$	$0,5874032 \cdot 10^{-2}$	$0,9042975 \cdot 10^{-2}$
Abatere max.	7,55%	5,80%	12,10%

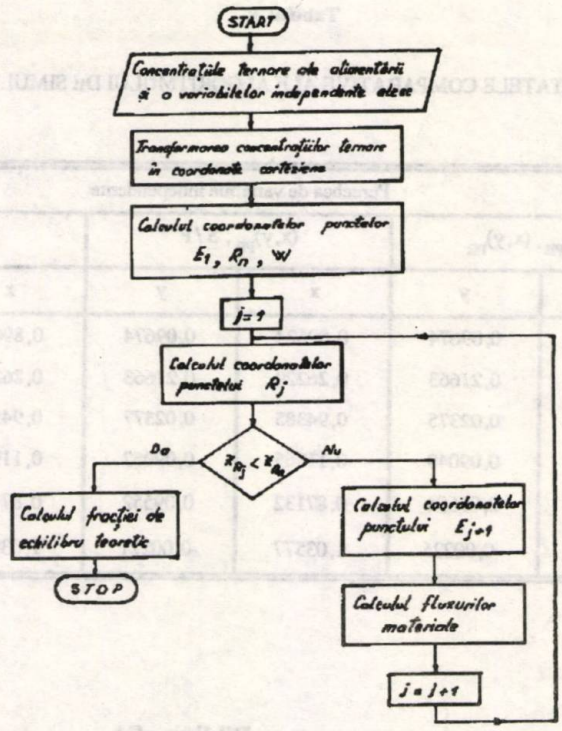


Fig. 6. Schemă logică a algoritmului de simulare

Tabelul 2

EXEMPLU DE CONTROL AL PROGRAMULUI DE SIMULARE

	Datele de exploatare ale extractorului					
	KG/H	XA	XNA	XS	X	Y
Alimentare	100,00	0,60000	0,40000		0,30000	0,51962
P. extract	84,13	0,70000	0,30000		0,35000	0,60622
P. rafinat	15,87	0,07000	0,93000		0,03500	0,06062
Extract 1	527,19	0,11171	0,04790	0,84039	0,89624	0,09674
Rafinat N	16,69	0,06650	0,88359	0,04990	0,08315	0,05759
M	543,88	0,11032	0,07355	0,81614	0,87129	0,09554
W	427,19				1,03582	-0,00225
SF	4,44					
	X	Y	XA	XN	XS	KG/H
Treapta 1						
Extract	0,89624	0,09674	0,11171	0,04790	0,84039	484,82
Rafinat	0,26229	0,21663	0,25015	0,61263	0,13722	57,63
Treapta 2						
Extract	0,94386	0,02375	0,02742	0,04243	0,93015	468,59
Rafinat	0,11960	0,09048	0,10447	0,82817	0,06736	41,40
Treapta 2,3,1						
Extract	0,95485	0,00572	0,00661	0,04185	0,95154	443,88
Rafinat	0,08315	0,05759	0,06650	0,88359	0,04990	16,69

Tabelul 3

REZULTATELE COMPARATIVE ALE ALGORITMULUI DE SIMULARE

Poziţia	Perechea de variabile independente					
	$(x,y)_{PE}, (x,y)_{PR}$		$(x,y)_{PE}$, S/F		$(x,y)_{PR}$, S/F	
	x	y	x	y	x	y
E_1	0,89624	0,09674	0,89624	0,09674	0,89628	0,09669
R_1	0,26229	0,21663	0,26229	0,21663	0,26221	0,21656
E_2	0,94386	0,02375	0,94385	0,02377	0,94588	0,02372
R_2	0,11960	0,09048	0,11965	0,09052	0,11955	0,09043
M	0,87129	0,09554	0,87132	0,09552	0,87132	0,09552
W	1,03582	-0,00225	1,03577	-0,00221	1,03577	-0,00225

Concluzii

În lucrare a fost analizată reprezentarea grafică a echilibrului de fază în diagrama triunghiulară şi, pornind de la aceasta, a fost dezvoltat un model analitic al echilibrului lichid-lichid, utilizîndu-se coordonate carteziene.

Metodologia grafică de calcul din treaptă în treaptă a extracţiei în contracurent a fost convertită într-un model analitic de simulare a procesului de extracţie.

Modelul a fost testat utilizînd un sistem ternar prezentat în literatură, rezultatele confirmînd viabilitatea modelului propus.

Bibliografie

1. HANSON, D. N., DUFFIN, I. H. şi SOMMERVILLE, A. H., Computation of Multistage Separation Processes, Reinhold Publi Company, New York, 1962
2. MARINOIU, V., Automatizarea proceselor petrochimice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979
3. MARINOIU, V., STRĂTULĂ, C., PETCU, A., PĂTRĂŞCIOIU, C. şi MARINESCU, C., Metode numerice aplicate în ingineria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986
4. PAVLOV, K. F., Procese şi aparate în ingineria chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981.

Intrat în redacţie: 20.VI.1990

Înfiinţarea Asociaţiei de Cromatografie din România

Din iniţiativa unui grup format din profesori şi cercetători este în curs de înfiinţare Asociaţia de Cromatografie din România. Asociaţia îşi propune în această etapă, realizarea unei legături directe între specialiştii din toate domeniile cromatografiei, o informare la zi cu noutăţile în domeniu pentru introducerea celor mai noi metode şi tehnici de lucru, pentru cunoaşterea performanţelor diverselor tipuri de aparate, comunicarea şi publicarea contribuţiilor originale.

Cei ce doresc să susţină această acţiune şi să devină membri ai Asociaţiei sînt rugaţi să se adreseze la sediul Asociaţiei din strada Veteranilor nr. 6, bl. M 15, et. 1, ap. 26, sector 1, Bucureşti d-na ing. Negoescu Elena

RADU Z. TUDOSE
ANA BĂCĂOANU

Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafaţă încălzită

II. Modelarea stadiului de încălzire a materialului

C.Z. : 542.4

Drying of solid materials by direct contact with a heated surface on a laboratory installation was investigated. The humidity variation of material and local temperatures distribution in the layer under study, durind the drying, was recorded. The experimental data show that there are three distinct steps, i.e. material heating, drying with constant rate and drying with decreasing rate. The mechanism and mathematical model of the heating step and a comparison between theoretical and experimental data are presented. The data analysed are in good agreement.

Изуается на лабораторной установе просушивание некоторых твёрдых веществ в прямом контакте с нагретой поверхностью. Наблюдается вариация влажности вещества и распределение местных температур в слое во время нагревания. Представлен механизм и чматематическая модель нагревания, а также сравнивается теория с экспериментом. Совпадние уравнентй с экспериментальными данными удовлетворителъна

Uscarea unor materiale granulare, fibroase, sau sub formă de pastă, prin diferite tehnici - uscare convectivă, conductivă, sub acţiunea cîmpurilor energetice etc. - constituie subiectul a numeroase cercetări. Studiile sînt stimulate de faptul că procesele de uscare au o largă răspîndire în practica industrială, necesitînd un consum ridicat de energie.

Dintre diferitele tehnici de uscare, uscarea conductivă, sau combinată, prin contact cu o suprafaţă încălzită şi convecţie, permite obţinerea unor intensităţi mari ale procesului, cu un bun randament energetic. Majoritatea studiilor se referă la uscarea materialelor cu grosime mică, sub formă de folie, prin conducţie şi convecţie [1-11] şi la uscarea unor materiale granulare, sau fibroase, în vid, prin contact cu o suprafaţă încălzită [12-15].

Ecuaţiile diferenţiale ce descriu transferul simultan de căldură şi masă la uscarea corpurilor capilar-poroase, au fost stabilite în 1957 de Philip şi de Vries şi cam în aceeaşi perioadă de către L î k o v [17].

Pe această bază, o serie de lucrări [7-11], [17-21] tratează uscarea prin contact direct cu o suprafaţă încălzită. Ipotezele simplificatoare şi condiţiile limită în rezolvarea sistemelor de ecuaţii diferenţiale sînt diferite de la un autor la altul. Ca urmare, rezultatele obţinute sînt valabile numai în condiţiile specifice impuse.

Prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE şi ing. ANA BĂCĂOANU, Institutul Politehnic – Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială.

În această lucrare, pe baza experimentelor efectuate pe o instalaţie de laborator, se realizează o investigare a uscării unor materiale prin contact direct cu o suprafaţă încălzită. Astfel, se propune un model fizic, se explică mecanismul uscării şi se abordează teoretic stadiul de încălzire a materialului.

Mecanismul uscării.

Studiile experimentale privind uscarea unor materiale granulare, nehigroscopice, prin contact direct cu o suprafaţă fierbinte, au pus în evidenţă existenţa a trei stadii de uscare (fig.1 a):

- stadiul 1 - încălzirea materialului;
- stadiul 2 - uscarea cu viteză constantă;
- stadiul 3 - uscarea cu viteză descrescătoare.

Mecanismul uscării conductive depinde de raportul dintre temperatura suprafeţei fierbinţi (T_p) şi temperatura de fierbere a lichidului umectat (T_f), precum şi de gradul de saturaţie a materialului cu lichid. Materialul poate fi saturat sau nesaturat cu lichid cînd porii sînt parţial umpluţi cu lichid, în stare funiculară sau pendulară.

Modelul fizic al uscării unor materiale nesaturate cu lichid, cînd temperatura de fierbere a acestuia este mai mică decît cea a suprafeţei fierbinţi, este prezentat în figura 1.

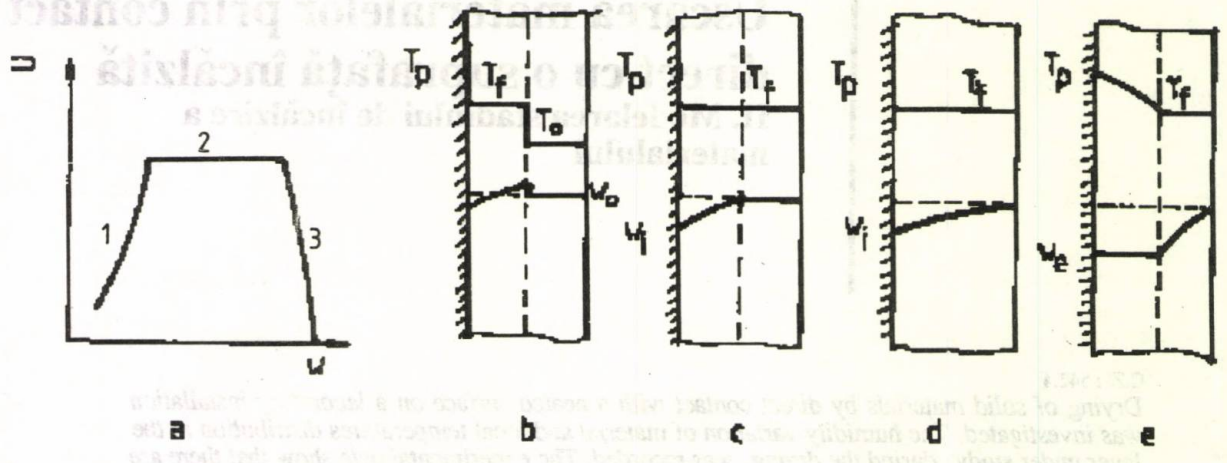


Fig. 1. Modelul fizic al uscării
a- curba vitezei de uscare (*1* - stadiul de încălzire; *2* - stadiul de uscare cu viteză constantă; *3* - stadiul de uscare cu viteză descrescătoare); b- modelul fizic al stadiului *1*; c- modelul fizic al stadiului *2* cu zonă limitată de migrare a umidității lichide; d- modelul fizic al stadiului *2* cu zonă totală de migrare a umidității lichide; e- modelul fizic al stadiului *3* .

Stadiul 1 (fig.1 b) - încălzirea materialului - începe în momentul contactării materialului cu suprafața fierbinte. Lîngă suprafața fierbinte, are loc evaporarea intensă a umidității, materialul umed se încălzește, ajungînd la temperatura de fierbere a lichidului. Vaporii formați curg prin pori, către suprafața liberă a materialului și întîlnind zone reci, condensează. Se formează un front de condensare, crește conținutul local de lichid și apare un gradient de concentrație a umidității lichide. Sub acțiunea gradientului de umiditate, lichidul se deplasează spre suprafața fierbinte. Prin evaporarea și condensarea continuă a umidității se formează astfel două zone: o zonă caldă, continuu crescătoare, în care temperatura se consideră constantă și egală cu temperatura de fierbere a lichidului și o zonă rece, descrescătoare, în care temperatura se menține în jurul valorii inițiale. Cînd zona rece dispare se încheie stadiul 1.

Uscarea materialului în acest stadiu se datorează îndepărtării umidității prin difuziunea unei cantități mici de vapori, de la frontul de condensare spre suprafața liberă a materialului, sub acțiunea unui gradient de presiune parțială a vaporilor.

Coeficientul de difuziune a vaporilor depinde, printre alți factori, de grosimea stratului [22]. Valoarea acestuia crește cu scăderea grosimii. Din acest motiv, viteza de uscare crește lent la începutul încălzirii și mai accentuat la sfîrșitul acesteia, ajungînd la o valoare maximă, constantă, corespunzătoare stadiului 2.

În timpul încălzirii are loc și o ușoară evaporare a umidității pe suprafața liberă a stratului care poate fi însă neglijată.

Uscarea materialului în stadiul 2 (fig.1 c,d) se realizează prin evaporarea umidității lîngă suprafața fierbinte și curgerea vaporilor formați prin stratul încălzit, spre mediul ambiant.

În funcție de viteza de evaporare a umidității și migrarea acesteia către suprafața fierbinte, în strat pot să apară două zone: o zonă de migrare a umidității lichide și o zonă în care umiditatea se menține apropiată de valoarea inițială (modelul cu zonă limitată de migrare fig.1.c), sau migrarea umidității poate avea loc pe toată grosimea stratului de material (modelul cu migrarea totală, fig.1.d).

În stadiul 2, lîngă suprafața fierbinte, umiditatea este variabilă. Ea scade de la valoarea corespunzătoare începutului stadiului de uscare cu viteză constantă, la valoarea umidității de echilibru, care marchează încheierea acestui stadiu. Viteza de uscare se menține constantă, deoarece evaporarea umidității are loc sub acțiunea unei forțe motrice constante - diferența dintre temperatura suprafeței fierbinți și temperatura de fierbere a lichidului - iar rezistența la curgerea vaporilor nu se modifică.

În stadiul 3 (fig.1.e) uscarea decurge cu viteza descrescătoare. Caracteristica principală a acestui stadiu o constituie existența unui front de evaporare a umidității, care se deplasează în interiorul stratului, spre suprafața liberă. Frontul de evaporare împarte stratul în două zone: o zonă uscată, în care umiditatea este egală cu valoarea de echilibru, cu grosime continuu crescătoare și o zonă umedă, descrescătoare. Transferul de căldură la frontul de evaporare, care constituie o sursă consumatoare de căldură, are loc prin conductivitate termică prin zona uscată. Deoarece această zonă are conductivitate termică redusă și rezistență termică crescătoare, viteza de uscare este continuu descrescătoare. Forța motrice a uscării, în acest stadiu, o constituie gradientul de temperatură în zona uscată. O dată cu dispariția zonei umede se încheie și procesul de uscare a materialului.

Modelarea matematică

Tratarea teoretică a uscării prin contact direct în perioada de încălzire cu o suprafaţă fierbinte se face cu următoarele ipoteze simplificatoare:

- temperatura suprafeţei fierbinţi este mai mare decît temperatura de fierbere a lichidului umectat;
- stratul este nesaturat cu umiditate;
- grosimea stratului este finită şi toate procesele de transfer au loc după o singură direcţie, normală la suprafaţa încălzită;
- stratul poros este asimilat cu un mediu continuu, omogen, nedeformabil;
- se neglijează rezistenţa termică de contact între material şi suprafaţa fierbinte, iar în zona caldă se neglijează rezistenţa la curgerea vaporilor;
- efectul gravitaţiei este neglijat;
- timpul de încălzire fiind scurt, se neglijează umiditatea evaporată pe suprafaţa liberă a stratului.

Fluxul de vapori ce difuzionează prin strat în timpul încălzirii se poate calcula cunoscînd distribuţia presiunii parţiale a vaporilor în materialul supus uscării.

Distribuţia presiunii parţiale a vaporilor.

Se consideră un strat cu configuraţia unei plăci plane de grosime L. Una dintre feţe este în contact cu suprafaţa fierbinte. Orientarea stratului faţă de un sistem de axe rectangular este prezentată în figura 2.

Iniţial, în întreg stratul temperatura şi umiditatea este uniformă şi egală cu T_0, respectiv cu w_0:

$$T(x, 0) = T(L, 0) = T_0$$

$$w(x, 0) = w(L, 0) = w_0$$

Pe suprafaţa de contact temperatura se menţine constantă:

$$T(L, 0) = T(L, t) = T_p$$

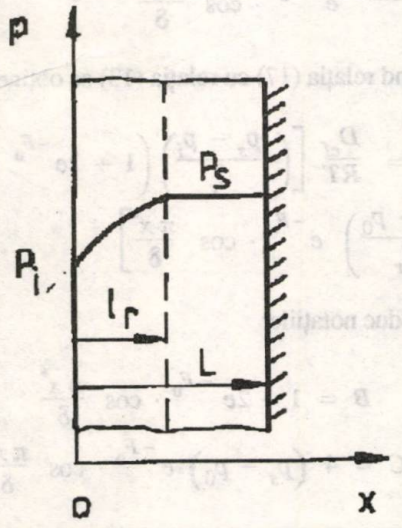


Fig. 2. Distribuţia presiunii parţiale a vaporilor în stadiul de încălzire

Frontul de condensare împarte stratul în două zone: zona cladă ($l_r < x < L$), în care presiunea parţială a vaporilor este egală cu presiunea vaporilor saturaţi ($p = p_s$), temperatura este T_f şi zona rece ($0 < x < l_r$), în care presiunea parţială variază, iar temperatura este T_0.

Distribuţia presiunii parţiale în zona rece este descrisă de ecuaţia:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \tag{1}$$

pentru $0 < x < l_r$ şi $0 < t < t$ încălzire.

Ecuaţia (1) se rezolvă cu următoarele condiţii limită:

$$p(0, t) = p_i$$

$$p(l_r, t) = p_s \tag{2}$$

şi condiţia iniţială:

$$p(x, 0) = p_0 \tag{3}$$

Se caută o soluţie de forma [23]:

$$p(x, t) = v(x, t) + p(x)$$

unde $p(x)$ este soluţia staţionară. În acest caz, din ecuaţia (1) rezultă:

$$\frac{d^2 p}{dx^2} = 0 \tag{5}$$

care, prin rezolvare, impunînd condiţiile limită (2), duce la:

$$p = p_i + \left(p_s - p_i\right) \frac{x}{l_r} \tag{6}$$

Funcţia $v(x, t)$ satisface ecuaţia diferenţială (1), dar condiţiile sînt:

$$v(x, 0) = p_0 - p(x)$$

$$v(0, t) = v(l_r, t) = 0 \tag{7}$$

Rezultă:

$$v(x, t) = \sum_{1}^{\infty} C_n e^{-\frac{D_{ef} n^2 \pi^2 t}{l_r^2}} \sin \frac{n \pi x}{l_r} \tag{8}$$

unde:

$$C_n = \frac{2}{l_r} \int_0^{l_r} f(x) \cdot \sin \frac{n \pi x}{l_r} dx \tag{9}$$

iar $f(x) = p(x, 0) - p(x) =$

$$= p_0 - p_i - \left(p_s - p_i\right) \frac{x}{l_r} \qquad (10)$$

După efectuarea calculelor se obţine:

$$p(x, t) = p_i + \left(p_s - p_i\right) \frac{x}{l_r} + \frac{2}{\pi} \cdot$$

$$\sum_1^{\infty} \frac{1}{n} \left\{ \left(p_0 - p_i\right) \left[1 - (-1)^n\right] + (-1)^{n+1} \left(p_i - p_s\right) \right\}$$

$$\cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} \cdot t}{l_r^2}} \cdot \sin \frac{n \pi x}{l_r} \qquad (11)$$

Soluţia (11) poate fi obţinută într-o formă mai simplă, dacă variabilele sînt transpuse într-o formă adimensională. Pentru aceasta se introduc următoarele notaţii:

$$p^* = \frac{p - p_i}{p_s - p_i}$$

$$p_0^* = \frac{p_0 - p_i}{p_s - p_i}$$

$$x^* = \frac{x}{L}$$

$$\delta = \frac{l_r}{L}$$

$\theta = \frac{t}{t_{s1}}$ – timpul adimensional, t_{s1} – timpul necesar încălzirii

$F_{01} = \frac{D_{ef}}{L^2} t_{s1}$ – criteriul Fourier pentru transferul de masă intern.

Urmînd aceeaşi cale de rezolvare, soluţia ecuaţiei devine:

$$p^*(x^*, \theta) = \frac{1}{\delta} x^* + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left\{ \left(p_0^*\right) \left[1 - (-1)^n\right] + \right.$$

$$\left. + (-1)^{n+1} \right\} \cdot e^{-F_0} \cdot \sin \frac{n \pi x^*}{\delta} \qquad (12)$$

unde:

$$F_0 = \frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{l_r^2}$$

Calculul vitezei de uscare.

Uscarea materialului în stadiul de încălzire se realizează prin difuziunea unei cantităţi mici de vapori, de la frontul de condensare, prin zona rece, spre suprafaţa liberă a stratului.

Fluxul specific de vapori, transferat prin zona rece, sub acţiunea gradientului de presiune parţială, este dat de legea lui Fick, scrisă sub forma:

$$m_v = -\frac{D_{ef}}{RT} \cdot \frac{dp}{dx} \qquad (13)$$

Acelaşi flux de vapori se transferă de la suprafaţa liberă a stratului în mediul ambiant:

$$m_v = \frac{k_g}{RT} \left(p_i - p_a\right) \qquad (14)$$

Acest flux reprezintă chiar viteza de uscare.

Gradientul de presiune se poate calcula plecînd de la soluţia (11) care se derivează în raport cu x:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{p_s - p_i}{l_r} + \frac{2}{l_r} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \left(p_0 - p_i\right) \left[1 - (-1)^n\right] \right.$$

$$\left. + (-1)^{n+1} \left(p_i - p_s\right) \right\} \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 D_{ef} t}{l_r^2}} \cdot \cos \frac{n \pi x}{l_r} \qquad (15)$$

Seria din ecuaţia (15) este puternic convergentă. Luînd în consideraţie doar primul termen, gradientul de presiune devine:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{p_s - p_i}{l_r} + \frac{2}{l_r} \left(2p_0 - p_i - p_s\right)$$

$$e^{-\frac{\pi^2 D_{ef} t}{l_r^2}} \cdot \cos \frac{\pi x}{l_r} \qquad (16)$$

sau, sub o altă formă:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{p_s - p_i}{l_r} \left(1 + 2e^{-F_0} \cos \frac{\pi x^*}{\delta}\right) -$$

$$- 4 \frac{p_s - p_0}{l_r} e^{-F_0} \cdot \cos \frac{\pi x^*}{\delta} \cdot \qquad (17)$$

Înlocuind relaţia (17) cu relaţia (13) se obţine:

$$m_v = U = \frac{D_{ef}}{RT} \left[\left(\frac{p_s - p_i}{l_r} \right) \left(1 + 2e^{-F_0} \cos \frac{\pi x^*}{\delta}\right) \right.$$

$$\left. - 4 \left(\frac{p_s - p_0}{l_r} \right) e^{-F_0} \cdot \cos \frac{\pi x^*}{\delta} \right] \qquad (18)$$

Se introduc notaţiile:

$$B = 1 + 2e^{-F_0} \cdot \cos \frac{\pi x^*}{\delta}$$

$$C = 4 \left(p_s - p_0\right) e^{-F_0} \cdot \cos \frac{\pi x^*}{\delta}$$

şi se explică forţa motrice pentru transferul de vapori în strat, astfel:

$$p_s - p_i = \frac{U \cdot l_r \cdot RT}{D_{ef} \cdot B} + \frac{C}{B} \qquad (19)$$

În stratul limită exterior, forţa motrice este:

$$p_i - p_a = \frac{URT}{k_g} \qquad (20)$$

Însumînd relaţiile (19) şi (20) se obţine forţa motrice globală a transferului de masă (a uscării):

$$p_s - p_a = URT \left(\frac{l_r}{D_{ef} B} + \frac{1}{k_g} \right) + \frac{C}{B} \qquad (21)$$

Din relaţia (21), viteza de uscare va fi:

$$U = \frac{(p_s - p_a) - \frac{C}{B}}{RT \left(\frac{l_r}{D_{ef} B} + \frac{1}{k_g} \right)} \qquad (22)$$

Deoarece e^{-F_0} are valori apropiate de zero, $F_0 \cong 10^2$, expresia B tinde către valoarea 1, iar C tinde către zero şi relaţia (22) se poate simplifica la forma:

$$U = \frac{p_s - p_a}{RT \left(\frac{l_r}{D_{ef}} + \frac{1}{k_g} \right)} \qquad (23)$$

Din relaţia (23) se evidenţiază faptul că, la scăderea grosimii zonei reci (l_r) are loc o creştere continuă a vitezei de uscare în stadiul de încălzire.

Calculul coeficientului de transfer de masă extern.

În literatură sînt prezentate diferite relaţii pentru calculul coeficientului de transfer al vaporilor, de la suprafaţa liberă a materialului în faza gazoasă. Se folosesc frecvent ecuaţii criteriale de tipul [24-26]:

$$Sh = 2 + Re^{n_1} Se^{n_2} \qquad (24)$$

În cazul uscării conductive, pentru stadiul de încălzire, cînd suprafaţa liberă nu este scăldată de un curent de gaz, Re=0 şi se obţine Sh=2. Din expresia lui Sh se poate determina coeficientul de transfer de masă extern, kg.

$$Sh = \frac{k_g \cdot l}{D_{AB}} \qquad (25)$$

Lungimea caracteristică, l, se alege egală cu raportul dintre volumul materialului şi suprafaţa de uscare, în concordanţă cu indicaţiile din literatură [3, 27 - 29].

Coeficientul de difuziune a vaporilor de apă în aer (D_{AB}) depinde de temperatură şi presiune. Pentru calcul se recomandă relaţia [26].

$$D_{AB} = 2{,}26 \cdot \frac{1}{P} \left(\frac{Tg}{273.15} \right)^{1.81} \qquad (26)$$

unde P se exprimă în N/m^2, Tg în K şi D_{AB} în m^2 / s.

Determinarea poziţiei frontului de condensare şi a timpului necesar încălzirii stratului.

Încălzirea stratului de material umed are loc pe seama căldurii de condensare a vaporilor. Neglijînd cantitatea de căldură a vaporilor care difuzionează prin zona rece, bilanţul termic la timpul curent t se scrie sub forma:

$$\alpha \left(T_p - T_f \right) A \cdot t = A \left(L - l_r \right) \rho_v \cdot \left(cp_s + c_{p1} w_0 \right) \left(T_f - T_0 \right) \qquad (27)$$

Din ecuaţia (27) se obţine poziţia frontului de condensare, l_r:

$$l_r = L - \frac{\alpha \left(T_p - T_f \right)}{\rho_v \left(cp_s + cp_1 \cdot w_0 \right) \left(T_f - T_0 \right)} \qquad (28)$$

sau, pentru $l_r = 0$, durata încălzirii:

$$t_{s_1} = \frac{\rho_v \left(cp_s + cp_1 \cdot w_0 \right) \left(T_f - T_0 \right)}{\alpha \left(T_p - T_f \right)} \cdot L \qquad (29)$$

Coeficientul de transfer de căldură, α, de la suprafaţa fierbinte la materialul umed, pentru temperatura suprafeţei fierbinţi T_p = 120°C se poate calcula cu relaţia [16]:

$$\alpha = 715 \cdot w_0^{0.477} \qquad (30)$$

unde α rezultă în W/m^{2}K, pentru w_0 exprimat în kg umiditate/kg material uscat.

Tehnica experimentală.

Pentru studiul experimental al uscării unor materiale granulare prin contact direct cu o suprafaţă încălzită s-a confecţionat o cutie de formă paralelipipedică cu dimensiunile 100x80x50 mm. Baza cutiei este din tablă cu cupru de grosime 0,2 mm, cu rezistenţă termică foarte mică. Pereţii laterali sînt confecţionaţi din teflon, material rezistent la temperaturi ridicate şi bun izolant termic. Măsurarea temperaturilor locale se realizează cu ajutorul a patru termocupluri din cromel-alumel. Acestea trec, paralel cu baza cutiei, prin orificiile practicate în pereţii laterali, la diverse înălţimi faţă de bază.

Instalaţia de laborator (fig.3) pentru uscarea conductivă cuprinde: balanţă semiautomată *1*, pentru urmărirea variaţiei masei materialului, plită încălzită electric *2*, termoregulator cu reglarea şi indicarea temperaturii prescrise *3*, înregistrator *4* (tip Recorder 175), cu patru canale în semnal de intrare tensiune electromotoare de la termocupluri *5*, pentru indicarea şi înregistrarea temperaturilor locale în strat, cutie cu material supus uscării *6*.

Menţinerea temperaturii la valoarea prescrisă se realizează prin intermediul unei bucle de reglare automată bipoziţională.

Plita *2* se aşează pe talerul balanţei *1*. Se pregăteşte proba cu material, fixînd iniţial cele patru termocupluri în diferite puncte pe înălţimea cutiei adăugînd apoi materialul umed.

După ce suprafaţa fierbinte ajunge la temperatura prescrisă, se aşează cutia cu materialul umed, se pune în funcţiune înregistratorul de temperatură şi se porneşte cronometrul.

În timpul uscării, se urmăreşte variaţia umidităţii materialului şi a temperaturii locale.

Pentru studiul uscării prin contact cu o suprafaţă fierbinte s-a folosit nisip cu granulaţie cuprinsă în domeniul 0,2÷1 mm şi strujitură de bronz. Grosimea stratului a fost de 20-30 mm. Uscarea s-a realizat la temperaturi ale suprafeţei fierbinţi de 120, 130 şi 140°C.

Date experimentale. Discuţii.

Datele experimentale sînt prezentate sub forma curbelor de variaţie a vitezei de uscare funcţie de timp. În figurile 4÷6 se prezintă rezultatele experimentale obţinute la uscarea unor straturi de nisip, cu granulaţie de 0,315 mm, la o temperatură a suprafeţei fierbinţi de 120°C, pentru diferite valori ale umidităţii iniţiale.

Curbele de uscare pun în evidenţă o creştere lentă a vitezei de uscare, la începutul stadiului de încălzire, urmată de o creştere mai accentuată către sfîrşitul acestui stadiu. Viteza de uscare depinde de umiditatea iniţială a stratului. Ea creşte cu mărirea conţinutului de umiditate.

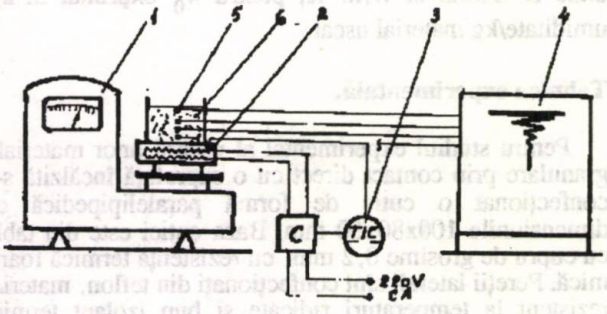


Fig. 3. Instalaţie de laborator pentru studiul uscării prin contact direct cu o suprafaţă încălzită
1 - balanţă semiautomată; *2* - plită electrică; *3* - termoregulator; *4* - înregistrator al temperaturilor locale în strat; *5* - termocupluri; *6* - cutie cu material supus uscării

Verificarea teoriei.

Pentru a compara valorile teoretice cu rezultatele experimentale, s-a calculat viteza de uscare cu ecuaţia (23).

Presiunea parţială a vaporilor de apă se poate calcula cu diferite relaţii empirice indicate în literatură [30-32].

S-a folosit ecuaţia lui Gerry [30]:

$$\log_{10} p_{H_2O} = A + B \log_{10} T + CT + D/T \qquad (31)$$

unde presiunea parţială a vaporilor de apă se exprimă în bari, temperatura în Kelvin şi:

$A = 28,59051$; $B = -8,2$; $C = 0,0024804$; $D = 3142,31$

Temperatura mediului ambiant în care s-a lucrat, fiind 20°C, rezultă din ecuaţia (31) presiunea parţială a vaporilor egală cu $2,3 \cdot 10^3$ N/m^2. Presiunea vaporilor saturaţi la $T = 100$°C s-a considerat $1,01043 \cdot 10^5$ N/m^2 [32].

Coeficientul de transfer de masă extern s-a calculat plecînd de la ecuaţia (25) în care Sh=2.

$$kg = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{l} \qquad (32)$$

D_{AB} este coeficientul de difuziune a vaporilor de apă în aer şi se obţine cu relaţia (26). Pentru p=1,033 ata şi 20°C, $D_{AB} = 2,534 \cdot 10^{-5}$ m^2/s.

Grosimea zonei reci, la un moment dat, s-a determinat cu ecuaţia (28) în care: α se calculează cu ecuaţia (30); $\rho_v = 1520$ kg/m^3; $cp_s = 0,8$ kJ/kg grd; $cp_1 = 4,18$ kJ/kg grd.

Coeficientul efectiv de difuziune a vaporilor de apă prin stratul de material umed se calculează cu relaţia [21]:

$$D_{ef} = \left(3.66 \cdot 10^{-6} + 7.234 \cdot 10^{-5}\, e^{-543.41\, l_r}\right) \cdot (1 - S) \qquad (33)$$

în care l_r este grosimea zonei reci în m şi S este saturaţia stratului cu umiditate.

Saturaţia S se calculează cu relaţia:

$$S = \frac{w}{\varepsilon \rho_1 / \rho_v} \qquad (34)$$

Introducînd expresia (28) în (23) se obţine viteza de uscare funcţie de timp:

$$U = \frac{p_s - p_a}{RT\left[\frac{1}{kg} + \frac{L}{D_{ef}} - \frac{\alpha\left(T_p - T_f\right)}{D_{ef}\rho_v\left(cp_s + cp_1 w_0\right)\left(T_f - T_0\right)} \cdot t\right]} \qquad (35)$$

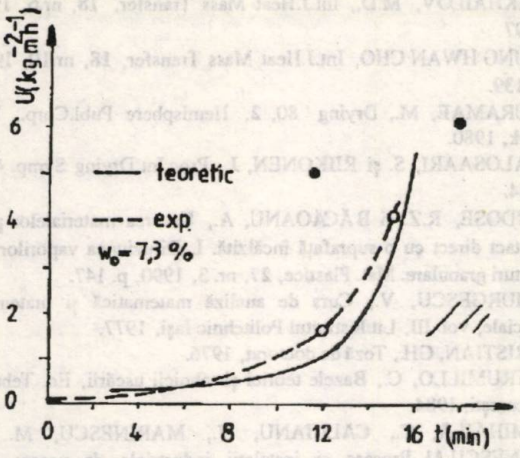


Fig. 4. Variaţia vitezei de uscare în funcţie de timp în stadiul de încălzire pentru $w_0 = 7,3\%$; $T_p = 120^\circ C$

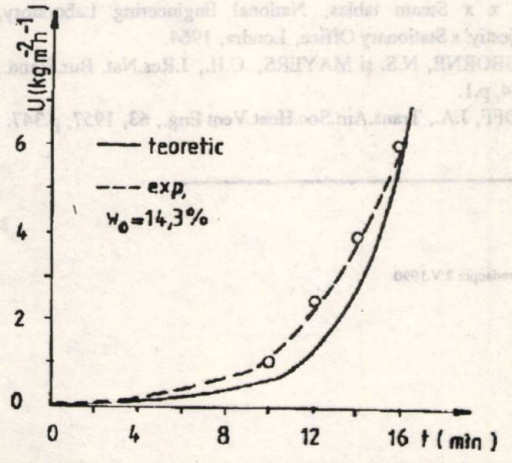


Fig. 5. Variaţia vitezei de uscare în funcţie de timp în stadiul de încălzire pentru $w_0 = 14,3\%$; $T_p = 120^\circ C$

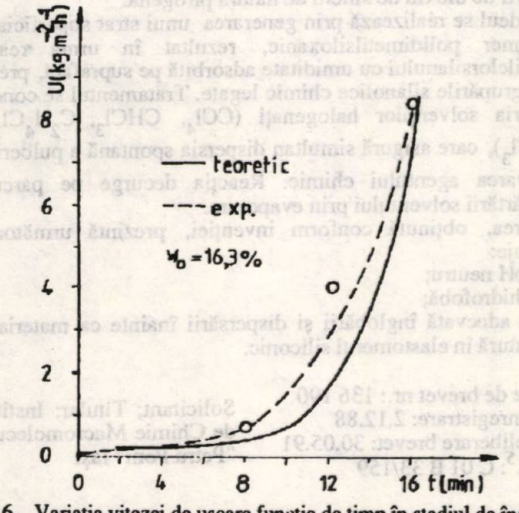


Fig. 6. Variaţia vitezei de uscare funcţie de timp în stadiul de încălzire pentru $w_0 = 17,6\%$; $T_p = 120^\circ C$

În figurile 4-6 s-au reprezentat, prin linie continuă, valorile teoretice, iar prin puncte valorile experimentale. Se constată o concordanţă satisfăcătoare între valorile teoretice şi rezultatele experimentale.

Concluzii

Lucrarea prezintă modelul fizic şi mecanismul uscării prin contact direct cu o suprafaţă încălzită.

S-a realizat modelarea matematică a stadiului de încălzire şi s-au stabilit relaţii de calcul pentru viteza de uscare şi timpul de încălzire.

Pe o instalaţie de laborator s-a studiat uscarea unor materiale granulare în diferite condiţii.

Reprezentarea pe acelaşi grafic a valorilor teoretice şi a rezultatelor experimentale confirmă valabilitatea relaţiilor obţinute.

Notaţii

A - aria suprafeţei fierbinţi, m^2;

D_{AB} - coeficientul de difuziune a vaporilor de apă în aer, m^2/s;

D_{ef} - coeficientul de difuziune a vaporilor de apă în materialul capilar - poros, m^2/s;

c_{pl} - căldura specifică a lichidului, J/kg K;

c_{ps} - căldura specifică a materialului uscat, J/kg K;

l_r - grosimea zonei reci, m;

L - grosimea stratului, m;

p_a - presiunea parţială a vaporilor de apă în aer, Pa;

p_0 - presiunea parţială a vaporilor de apă în material la momentul iniţial, Pa;

p_s - presiunea vaporilor saturaţi, Pa;

P - presiunea totală, Pa;

R - constanta gazelor, J/kg K;

t - timp, s;

T_f - temperatura de fierbere a lichidului umectant, °C;

T_0 - temperatura iniţială a stratului, °C;

T_p - temperatura suprafeţei fierbinţi, °C;

U - viteza de uscare, kg/m^2 h;

w_e - conţinutul de umiditate la echilibru, kg umiditate/kg material uscat;

w_0 - conţinutul iniţial de umiditate, kg umiditate/kg material uscat;

x - coordonată, m;

ε - porozitate;

ρ_l - densitatea lichidului, kg/m^3;

ρ_v - densitatea volumică a stratului, kg/m^3.

Bibliografie

1. NISSAN, A.H. şi HANSEN, D., Tappi, **43** nr.9, 1960, p.753.
2. NISSAN, A.H. şi HANSEN, D., Tappi, **44** nr.8, 1961, p.529.
3. LÎKOV, A.V., Teoria uscării, Moscova, 1968.
4. KRASNICOV, V.V., Inj. Fiz. Jurnal, **19**, nr.1, 1970, p.482.
5. KRASNICOV, V.V., Inj. Fiz. Jurnal, **19**, nr.3, 1970, p.482.
6. DRESHFIELD, A.C., Chem. Eng. Progr., **53**, nr.4, 1957, p.174.
7. HARTLEY, F.T. şi RICHARDS, R.J., Tappi, **57**, nr.3, 1974, p.157.
8. COWAN, W.F., Tappi, **47**, nr.12, 1964, p.808.
9. MIKHAILOV, M.D. şi SHISHEDJIEV, B.K., Int. J. Heat Mass Transfer, **18**, nr.1, 1975, p.779.
10. KOBARI, M., SHIMIZU, Y. şi ENDO, M., Ind. Eng. Process Des. Dev., **24**, nr.1, 1985, p. 188
11. BRUIN, S., Int. J. Heat Mass Transfer, **12**, nr.1, 1969, p.45.
12. STREK, F. şi DUDCZAK, J., Inz. Chem., **4**, nr.1, 1974, p.113.
13. STREK, F., şi DUDCZAK J., Inz.Chem., **4**, nr.3, 1974, p.487.
14. STREK, F. şi NASTAJ, J., Drying '80, **2**, Hemisphere Publ.Corp., New York, 1980.
15. STREK, F. şi NASTAJ, J., Drying '80, **2**, Hemisphere Publ.Corp., New York, 1980.
16. TUDOSE, R.Z. şi BĂCĂOANU, A., Celuloză şi hîrtie, 1, 1984, p.41.
17. LÎKOV, A.V., Heat and Mass Transfer in Capillary Porous Bodies Pergamon Press, Oxford, 1966.
18. MIKHAILOV, M.D., Int.J.Heat Mass Transfer, **18**, nr.6, 1975, p.797
19. SUNG HWAN CHO, Int.J.Heat Mass Transfer, **18**, nr.10, 1975, p.1139.
20. KURAMAE, M., Drying '80, **2**, Hemisphere Publ.Corp., New York, 1980.
21. PALOSAARI, S. şi RIIKONEN, J., Proc.Int.Drying Symp. 4 th, 1984.
22. TUDOSE, R.Z. şi BĂCĂOANU, A., Uscarea materialelor prin contact direct cu o suprafaţă încălzită. I. Difuziunea vaporilor prin straturi granulare. Mat. Plastice, **27**, nr. 3, 1990, p. 147.
23. MURGESCU, V., Curs de analiză matematică şi matematici speciale, vol. III, Lit.Institutul Politehnic Iaşi, 1977.
24. CRISTIAN, GH., Teză de doctorat, 1976.
25. STRUMILLO, C., Bazele teoriei şi tehnicii uscării, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
26. MIHĂILĂ, C., CĂLUIANU, V., MARINESCU, M. şi DĂNESCU, Al., Procese şi instalaţii industriale de uscare, Ed. Tehnică Bucureşti, 1982.
27. BERGER, D., PEI, D.C.T., Int.J.Heat Mass Transfer, **16**, nr.2, 1973, p.293.
28. KORNORAKI, V.V., Inj.Fiz.Jurnal, **26**, nr.6, 1979, p.1004.
29. GOROBŢOVA, N.E., Inj.Fiz.Jurnal, **19**, nr.1, 1970, p.27.
30. x x x Steam tables, National Engineering Laboratory, Her Majestiy' s Stationary Office, Londra, 1964.
31. OSBORNE, N.S. şi MAYERS, C.H., J.Res.Nat. Bur.Stand., **13**, 1934, p.1.
32. GOFF, J.A., Trans.Am.Soc.Heat.Vent Eng., **63**, 1957, p.347.

Intrat în redacţie: 2 V.1990

brevete

PROCEDEU DE RECUPERARE A METALELOR VALOROASE DIN DEŞEURI
Brevet RO nr. 101 656

Invenţia se referă la un procedeu de recuperare a metalelor valoroase din deşeuri.

Procedeul, conform invenţiei, constă în introducerea deşeurilor rezultate sub formă de pulberi complexe, împreună cu minereul de crom, în încărcătura unui cuptor electric trifazat, asigurînd raportul Cr : Fe în intevalul 0,8-1,2, cocs cu granulaţie 8-30 mm şi cuartită cu granulaţie 50-60 mm şi conţinut de SiO2 de minimum 98% în proporţii bine definite, pentru obţinerea unor zguri din sistemul SiO_2-Al_2O_3-MgO, cu temperaturi de topire cuprinse în domeniul 1560-1650° C, pentru o bună separare a aliajului obţinut şi reducerea avansată a cromului din oxizi.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- permite recuperarea nichelului, cromului şi molibdenului din deşeuri provenite din procesul de fabricaţie a semifabricatelor din oţeluri inoxidabile feritice şi austenitice.

Cerere de brevet nr.: 135 264
Data înregistrare: 26.09.88
Data eliberare brevet: 28.06.91
Int.Cl.[5]: C 22 B 1/248

Titular: Combinatul Siderurgic Galaţi

PROCEDEU DE HIDROFOBIZARE A PULBERII DE BIOXID DE SILICIU DE NATURĂ PIROGENĂ
Brevet RO nr. 101 405

Invenţia se referă la un procedeu de hidrofobizare a suprafeţei pulberii de bioxid de siliciu de natură pirogenă.

Procedeul se realizează prin generarea unui strat superficial de elastomer polidimetilsiloxanic, rezultat în urma reacţiei dimetilclorsilanului cu umiditate adsorbită pe suprafaţă, precum şi cu grupările silanolice chimic legate. Tratamentul se conduce în seria solvenţilor halogenaţi (CCl_4, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, C_2HCl_3), care asigură simultan dispersia spontană a pulberii şi dizolvarea agentului chimic. Reacţia decurge pe parcursul îndepărtării solventului prin evaporare.

Pulberea, obţinută conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

- are pH neutru;
- este hidrofobă;
- este adecvată înglobării şi dispersării înainte ca material de umplutură în elastomerul siliconic.

Cerere de brevet nr.: 136 190
Data înregistrare: 2.12.88
Data eliberare brevet: 30.05.91
Int.Cl.[5]: C 01 B 33/159

Solicitant; Titular: Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iaşi

TEODORU ŞTEFAN
ELENA OCTAVIA POPA
GEORGE E. BAIULESCU

Importanţa electrolitului suport în determinările polarografice

C.Z. : 545.33

The paper presents aspects concerning the influence the carrier-electrolyte has upon the polarographic determinations accuracy. Both the qualitative and quantitative aspects are aimed at, the experimental technique used being the impulse differential polarography.

Представляются значения влияния электролита подкладки на правилъность полярографичуских определений. Рассматриваются как качественные аспекты, так и количественные, в то время как экспериментальная техника--- дифференцталъная полярогоафия с имтулъсами

Studii privind influenţa pe care o are electrolitul suport asupra corectitudinii determinărilor polarografice au fost realizate de-a lungul timpului de diverşi cercetători [1,4], urmărindu-se, pe cazuri particulare mai ales, influenţa curenţilor de migraţie asupra determinărilor cantitative.

Pentru a se putea trata la modul general problematica specifică a acestei lucrări, trebuie avut în vedere că la baza determinărilor polarografice stă corelarea ce se realizează între intensitatea curentului de electroliză, ce străbate celula de polarografie, potenţialul de descărcare, concentraţia şi natura speciei electroactive analizate. Se va ţine cont că la stabilirea ecuaţiei undei polarografice I l k o v i c [5,6] a avut în vedere că determinanta de viteză a procesului de electrod este etapa difuzională de transport al speciilor electroactive către suprafaţa electrodului.

În această lucrare se propune tratarea principalelor aspecte legate de influenţa pe care electrolitul suport o exercită asupra determinărilor polarografice, apelînd în acest sens, la exemple concrete şi semnificative. Din motive care vizează mai ales puterea de rezoluţie a metodei [7], tehnica experimentală folosită a fost polarografia diferenţială cu impulsuri - *DPP* (differential pulse polarography).

Ing. TEODORU ŞTEFAN, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.
Chim. ELENA OCTAVIA POPA şi prof. dr. doc. GEORGE EMIL BAIULESCU, Universitatea – Bucureşti, Facultatea de Chimie.

Aparatura şi modul de lucru

Determinările experimetale, care au dus la elaborarea acestei lucrări, au fost realizate pe un sistem electrochimic EG&G Princepton Applied Research, avînd următoarele elemente componente: potenţiostat / galvanostat model 273, celulă de polarografie model 303 A, computer IBM PS/2, plotter digital model RE0093 şi software pentru analize electrochimice model 270. Tehnica experimentală abordată a fost polarografia diferenţială cu impulsuri, completată în anumite situaţii cu voltametria ciclică.

S-au utilizat soluţii etalon Merck de clorură de zinc, clorură de cadmiu, clorură de plumb şi clorură de cupru şi apa deionizată folosită în energetica nucleară. Ca electroliţi suport, în funcţie de scopul urmărit, s-au utilizat soluţii Merck de citrat de amoniu şi azotat de potasiu.

Prezentarea şi interpretarea rezultatelor experimentale

Experienţele au fost conduse astfel încît să se poată evidenţia principalele aspecte pe care le implică concentraţia şi natura electrolitului suport asupra celor două cupluri de informaţii oferite de determinările polarografice - curentul maxim şi concentraţia, potenţialul de semiundă şi natura speciei electroactive analizată.

Curentul maxim (curentul de pic), care permite determinarea concentraţiei speciei electroactive analizate, este direct influenţat de concentraţia electrolitului suport, prin rolul pe care acesta îl are asupra stabilirii etapei determinante de viteză în procesul de electrod. Acest aspect este ilustrat în figura 1, care prezintă polarogramele obţinute la analiza unor soluţii etalon ce conţin ioni de cadmiu (10 p.p.m.), ca electrolit suport fiind folosite soluţii de citrat de aminiu (*p*H=3) de diferite concentraţii. Se constată că odată cu creşterea concentraţiei electrolitului suport curentul de pic scade şi, de la o anumită valoare a acesteia (0,2 M), rămîne practic constant. Rezultate asemănătoare se obţin şi la analiza prin *DPP* a unor soluţii etalon ce conţin ioni de zinc, plumb şi cupru.

Aceste aspecte sînt strîns legate de rolul pe care migraţia îl joacă în transportul speciilor electroactive în funcţie de concentraţia electrolitului suport [8]. Astfel, dacă electrolitul suport se află în concentraţie mică, speciile electroactive analizate se deplasează spre electrod atît prin difuziune cît şi prin migraţie, în cazul cationilor metalici curentul maxim fiind dat de suma curenţilor corespunzători celor două procese de transport de substanţă:

$$i_{max} = i_{dif} + i_{mig} \qquad (1)$$

unde:

i_{max} este curentul de pic;

i_{dif} – curentul datorat transportului difuzional;

i_{mig} – curentul datorat implicării speciilor electroactive analizate în procesul de migraţie.

De la o anumită valoare a concentraţiei electrolitului suport, pe care o putem numi concentraţie optimă de lucru (fig.2b), în cazul prezentat 0,2 M, curentul de migraţie, corespunzător speciilor electroactive analizate, devine practic nul, deci:

$$i_{max} = i_{dif} \qquad (2)$$

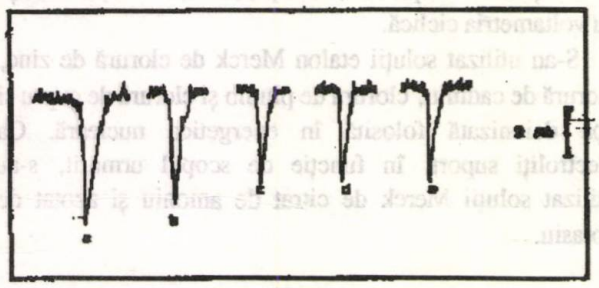


Fig. 1.

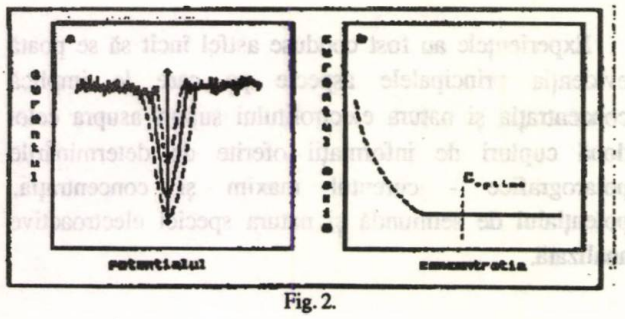


Fig. 2.

transportul curentului electric prin soluţia analizată fiind asigurat practic numai de ionii electrolitului suport. În aceste condiţii, se poate spune că la valori ale concentraţiei electrolitului suport mai scăzute decît concentraţia optimă de lucru, se asistă la o deplasare pe verticală a curentului maxim (fig.2a), speciile electroactive analizate fiind mai mult sau mai puţin implicate în procesul de migraţie. Determinările cantitative realizate în aceste condiţii pot fi mai mult sau mai puţin eronate, dar situaţii de acest gen se pot evita prin folosirea unor soluţii de electroliţi suport de concentraţii corespunzătoare.

Pe lîngă informaţii de natură cantitativă, determinările polarografice pot furniza şi informaţii calitative prin valoarea potenţialului de semiundă specifică fiecărei specii electroactive. Aceste informaţii pot duce la interpretări greşite în situaţia în care nu se ţine cont şi de natura electrolitului suport folosit.

Astfel, dacă la analiza unor soluţii etalon ce conţin simultan ioni de zinc, cadmiu, plumb şi cupru (în cloruri) se foloseşte ca electrolit suport o soluţie de azotat de potasiu, are loc o deplasare simetrică, spre valori mai electronegative, a picurilor caracteristice celor patru specii ionice analizate, cu aproximativ 55 mV (fig.3), faţă de situaţia în care, ca electrolit suport, se foloseşte o soluţie de citrat de amoniu [9]. Deplasările pe orizontală ale picurilor caracteristice speciilor ionice analizate (fig.4) este strict legată de natura electrolitului suport folosit, aspect ce permite o explicaţie dacă se ţine cont de expresia potenţialului de semiundă [10]. Astfel, dacă se consideră procesul de electrod reprezentat prin următoarea ecuaţie generală:

$$Ox + ze^- \leftrightarrow Red \qquad (3)$$

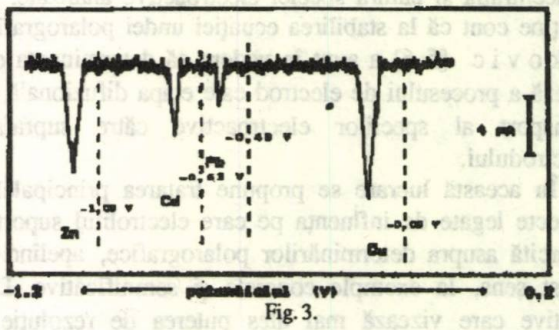


Fig. 3.

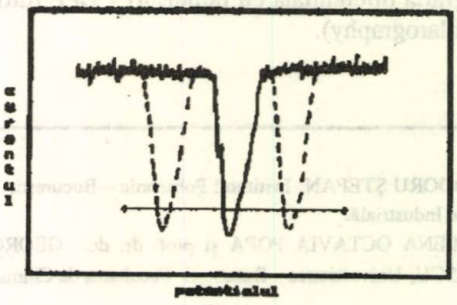


Fig. 4.

potenţialul într-un anumit punct al undei polarografice, conform ecuaţiei lui Nernst, este dat de relaţia:

$$e = e^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c^0_{Ox}}{c^0_{Red}} \qquad (4)$$

unde e^0 este potenţialul standard al sistemului şi c^0_{Ox} şi c^0_{Red} reprezintă concentraţiile celor două specii electroactive la suprafaţa electrodului. Ţinînd cont de ecuaţia lui I l k o v i c [5] care exprimă proporţionalitatea dintre curentul difuzional maxim şi concentraţia speciei electroactive analizate:

$$i = k \cdot c_i \qquad (5)$$

unde k este o constantă de proporţionalitate, ce depinde şi de coeficientul de difuziune (D_i) al speciei electroactive analizate, se obţine expresia potenţialului de semiundă:

$$e_{1/2} = e^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln(K) \qquad (6)$$

unde:

$$K = f(D_{Ox}; D_{Red}) \qquad (7)$$

speciile eletroactive analizate avînd coeficienţii de difuziune diferiţi în electroliţi suport diferiţi.

Avînd în vedere relaţiile (6) şi (7) este evident faptul că în funcţie de natura electrolitului suport, potenţialul de semiundă poate oscila în jurul unei valori caracteristice, ceea ce, în anumite condiţii, poate duce la interpretări calitative eronate, dacă nu se are în vedere şi natura electrolitului suport folosit. Pentru a se evita aceste situaţii şi a uşura prelucrarea rezultatelor oferite de analizele polarografice, se recomandă folosirea unor electroliţi suport standardizaţi, unanim recunoscuţi pentru anumite grupe de specii ionice analizate.

Un alt aspect evidenţiat experimental a constat în "apariţia" unui pic "lărgit" pentru clor (fig.5) la analiza unei soluţii etalon ce conţine în concentraţii egale (10 p.p.m.) ioni de zinc, cadmiu, plumb şi cupru sub formă de cloruri, folosind ca electrolit suport o soluţie de citrat de amoniu, în locul uneia de azotat de potasiu [9]. Se menţionează că în aceste condiţii picurile caracteristice celor patru cationi prezenţi în soluţie sînt bine definite şi oferă informaţii uşor de prelucrat. Referitor la forma picului clorului, caracteristică pentru această situaţie, trebuie să se precizeze că aceasta este direct legată de posibilitatea implicării clorului în procese de complexare în mediul de analiză menţionat anterior, fapt uşor pus în evidenţă prin voltametrie ciclică. Voltamograma realizată în acest sens (fig.6b) evidenţiază clar că picul "lărgit" al clorului (fig. 6a) este caracteristic unei situaţii în care clorul este implicat în procese de complexare, pe ramura de întoarcere, voltamograma sesizînd doar prezenţa clorului. Avînd în vedere aceste aspecte se menţionează că, în situaţii similare celei prezentate anterior, informaţiile oferite de analizele polarografice sînt cel puţin confuze şi evident dificil de prelucrat, motive pentru care se recomandă alegerea cu atenţie a electroliţilor suport folosiţi, pentru a evita procesele de complexare ce pot apărea între aceştia şi speciile electroactive analizate.

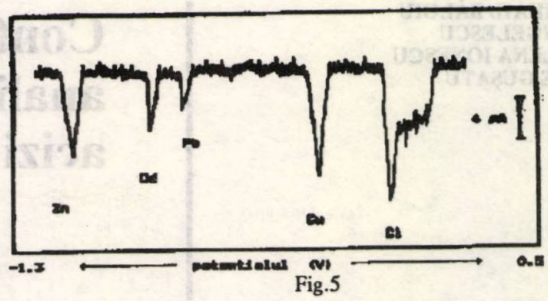


Fig.5

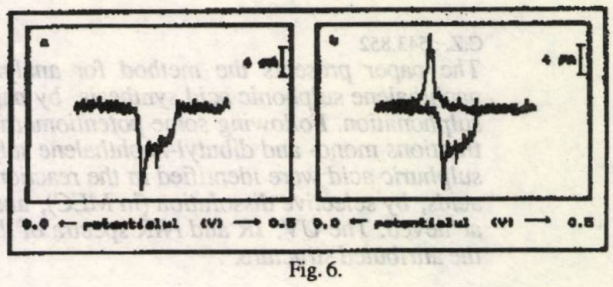


Fig. 6.

Ţinînd cont de toate aceste aspecte, pentru a realiza o analiză polarografică completă a sistemului format din cloruri ale ionilor de zinc, cadmiu, plumb şi cupru s-a propus folosirea unei soluţii de electrolit suport mixt, format din citrat de aminiu şi azotat de potasiu în raport echimolar. Polarograma obţinută în aceste condiţii (fig.7) evidenţiază că picurile caracteristice celor cinci specii ionice analizate sînt bine conturate şi uşor de prelucrat în informaţii calitative şi cantitative corecte.

Concluzii

Rezultatele experimentale obţinute şi prezentate în lucrare, reţin atenţia asupra importanţei deosebite pe care natura şi concentraţia electrolitului suport o are asupra corectitudinii determinărilor polarografice. În acest sens se desprinde, ca o bună soluţie în vederea realizării unor determinări polarografice corecte, folosirea unor electroliţi suport standardizaţi pentru situaţii bine precizate, dependente în special de natura speciilor electroactive analizate. În perspectivă se are în vedere şi posibilitatea folosirii unor soluţii de electrolit suport mixt, în vederea obţinerii unor unde polarografice complete, uşor de prelucrat.

Bibliografie:

1. HEYROVSKY, J., Arh. Hemiju Farmaciju, **8**, 1934, p.11
2. STACKELBERG, M., Z. Elecktrochem., **45**, 1939, p.466
3. KAMBARA, N şi TACHI, I., J. Electrochem. Soc. Japan, **18**, 1959, p.143
4. ARMEANU, V şi HORNAT, S., Rev. Chim., Bucureşti, **29**, nr. 9, 1978, p.876
5. ILKOVIC, D., Collection, **6**, 1934, p.498
6. ILKOVIC, D., J. Chim. Phys., **35**, 1938, p.129
7. ŞTEFAN, T., Rev. Chim. (Bucureşti), în curs de apariţie
8. HEYROVSKY, J şi KUTA, J., Tratat de polarografie, Ed. Academiei R.P.R., Bucureşti, 1959
9. KISSINGER, P.T. şi HEINEMAN, W.R., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1984
10. BARD, A.J. şi FAULKNER, L.R., Electrochemical Methods, John Wiley & Sons, New York, 1980

Intrat în redacţie : 8.X.1991

LIVIU MIHAIL BĂLOIU
ANCA ANGELESCU
MAGDALENA IONESCU
NICOLAE GUŞATU

Contribuţii la caracterizarea analitică a produselor pe bază de acizi alchilnaftalinsulfonici

C.Z. : 543.852

The paper presents the method for analyzing the reaction mass resulted from the butyl naphthalene sulphonic acid synthesis, by naphthalene alkylation with butanol, followed by its sulphonation. Following some potentiometric and acid-basic conductometric and precipitation titrations mono- and dibutyl-naphthalene sulphonic acids, mono-butyl-sulphuric ester and free sulphuric acid were identified in the reaction mass. A separation of the naphthalene sulphonic acids, by selective dissolution (in MEC), and their average molecular mass determination were achieved. The UV, IR and NIR spectra of the acids obtained were increased, thus confirming the attributed structure.

Представляется методика анализа реактивнои массы от синтеза бутилнафгалинсулъфоновой кислоты алкилированием нафталина бутанолом с послеледующим сулъфонированием. В массе реакции идентифицированы на основе некоторых потенциометриесктх и кондуктометрических титрований кислота/база и осадка моно и дибутилнафталин сулъфоновые кислоты и монобутил-серный зфир наряду с свободной серной кислотой. Удалосъ выделитъ нафталинсулъфоновые кислоты селлективным растворенинем (в МЗК) и определитъ их среднюю молекулярную массу. Увеличение Уф,ИК и ЯМР у полученных ктслот подтверждает строение.

Obţinerea alchilnaftalinsulfonaţilor, substanţe anionactive cu domenii largi de utilizare, decurge în trei etape respectiv alchilarea naftalinei, sulfonarea alchilnaftalinei şi neutralizarea acizilor sulfonici rezultaţi [1,2].

Caracterizarea analitică a compuşilor de reacţie, rezultaţi la sinteza alchilnaftalinsulfonaţilor, necesită găsirea şi aplicarea unor metode de analiză prin a căror corelare să se poată aprecia compoziţia chimică a produsului brut.

Literatura de specialitate menţionează o serie de metode adecvate pentru substanţele anionactive de tip alchilarilsulfonate: complexarea cu albastru de metilen, urmată de fotocolorimetrarea extractului cloroformic la 652 nm [3], metodă recomandată şi pentru dozarea alchilnaftalinsulfonatului de sodiu, produs Aerosol OS; titrarea antagonistă cu titrant cationactiv ca de exemplu Hyamină 1662, Zephirol etc, în prezenţa unui indicator cationic (albastru de metilen) sau a unui amestec de indicatori (albastru de metilen-eozină, albastru de disulfin VN - bromură de diimidium) prcum şi prin evidenţierea turbidimetrică a punctului de echivalenţă [3-11]; complexarea cu clorhidrat de *p*-toluidină şi titrarea , în mediu alcoolic, a extractului eteric cu soluţie 0,1 N NaOH în prezenţa indicatorului roşu de *o* - crezol [8, 12, 13].

Conf. dr. chim. LIVIU MIHAIL BĂLOIU, cnof. dr. chim. ANCA ANGELESCU, conf. dr. chim. MAGDALENA IONESCU, Academia de Studii Economice – Bucureşti, Facultatea de Management.
Dr. ing. NICOLAE GUŞATU, Laboratorul de Detergenţi – Timişoara.

În literatură sînt menţionate şi lucrări care utilizează cromatografia ionică, variantă recentă a cromatografiei de lichide sub presiune [14], pentru determinarea cantitativă a unor substanţe anionactive de tipul alchilsulfaţi, alchilsulfosuccinaţi [15,16], alchilbenzensulfonate şi alchilsulfaţiextoxilaţi [17].

Toate metodele menţionate presupun analizarea unor produse cît mai unitare din punct de vedere al compoziţiei, pentru eliminarea eventualelor interferenţe.

În această lucrare s-a propus caracterizarea analitică a produsului brut (forma acidă) obţinut în urma sulfonării cu acid sulfuric oleum a naftalinei alchilate cu butanol [2] în scopul conducerii optime a procesului de sinteză. În studiile întreprinse s-a urmărit stabilirea compoziţiei calitative şi cantitative a masei de reacţie.

Partea experimentală şi interpretarea rezultatelor

Produsul brut analizat se prezintă sub forma unei mase vîscoase, de culoare neagră, cu miros puternic de SO_3.

Încercările de solubilitate au evidenţiat, că produsul este practic insolubil în eter de petrol şi uşor solubil în apă, alcool metilic, alcool etilic, acetonă, metiletilcetonă şi cloroform.

La neutralizarea soluţiei apoase cu Na_2CO_3 se remarcă o comportare anormală constînd în continuarea degajării CO_2 şi după depăşirea *p*H = 7, chiar la *p*H = 10 , dar cu o intensitate mai redusă.

Deoarece produsul analizat este puternic acid şi foarte uşor solubil în apă s-a propus determinarea acidităţii totale a acestuia, care s-a realizat prin:

1. Titrare cu soluţie 0,1 N NaOH în prezenţa de fenolftaleină.

2. Titrare potenţiometrică cu soluţie 0,1 N NaOH, folosind un *p*H-metru Seibold cu afişare numerică şi precizie de 0,01 unităţi de *p*H.

3. Titrare conductometrică cu soluţie 0,1 N NaOH, utilizînd un conductometru Radelkis tip OM - 102/1.

În toate metodele de titrare enunţate s-au folosit probe de produs de aceeaşi masă (0,2 g) care au dus la o aciditate totală de 6,05 meq. H_3O^+ / g produs.Rezultatele titrării potenţiometrice şi conductometrice (pe scală de 5mS) sînt prezentate în figurile 1 şi 2.

Titrarea conductometrică a fost realizată şi pe scala de 15mS folosind o probă de 0,4822 g produs (fig.3).

Conductometrul Radelkis fiind un conductometru analogic la care citirile se fac pe scală, cu o precizie destul de mică, stabilirea exactă a punctului de echivalenţă s-a făcut apelînd la metoda celor mai mici pătrate.

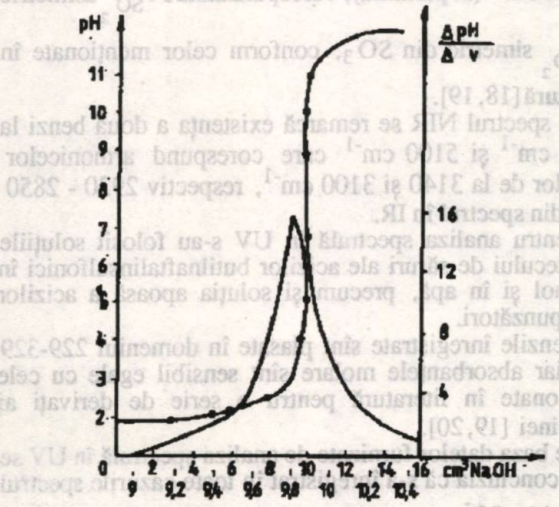


Fig. 1. Reprezentarea grafică a titrării potenţiometrice a produsului brut cu NaOH 0,1 N

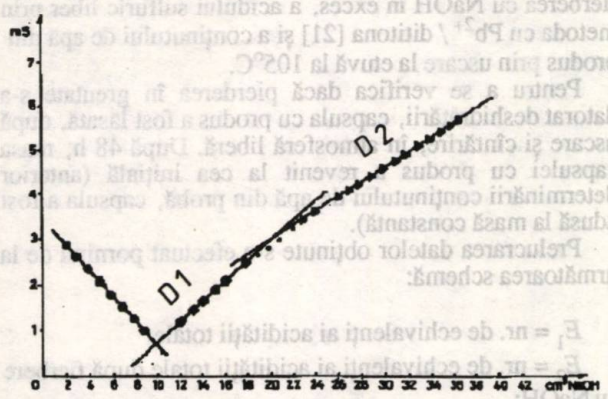


Fig. 2. Reprezentarea grafică a titrării conductometrice a produsului brut cu NaOH 0,1 N (scala 5 mS)

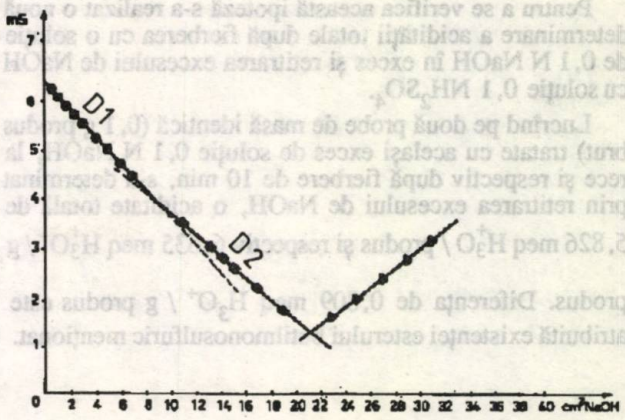


Fig. 3. Reprezentarea grafică a titrării conductometrice a produsului brut cu NaOH 0,1 N (scala 15 mS)

Din analiza reprezentărilor grafice din figurile 2 şi 3 s-a pus în evidenţă faptul că, pe porţiunea descendentă care corespunde etapei premergătoare neutralizării, apar două drepte (notate în figurile 2 şi 3 cu D_1 şi D_2). Dreapta D_1 corespunde primei trepte de disocire a acidului sulfuric existent în produsul brut, iar dreapta D_2 corespunde celei de a doua trepte de disociere a acidului sulfuric precum şi acizilor butilnaftalinsulfonici.

Pentru a se verifica că titrarea conductometrică a acidului sulfuric are loc în trepte s-a realizat titrarea unei soluţii de H_2SO_4 aproximativ 0,1 N cu soluţie NaOH 0,1 N (fig.4), ceea ce a confirmat ipoteza menţionată anterior.

În cazul titrării unei probe de 0,482 g produs brut, pe baza datelor experimentale din figura 3 s-a calculat o aciditate totală de 5,99 meq H_3O^+ / g şi, respectiv, o aciditate de 5,67 meq H_3O^+ / g corespunzător acidului sulfuric; diferenţa de 0,32 meq H_3O^+/g poate fi atribuită acidului butilnaftalinsulfonic prezent în probă.

Cea de a 3-a schimbare de pantă se poate explica făcînd ipoteza că în produsul brut, alături de H_2SO_4 şi acizii butilnaftalinsulfonici există şi o altă specie chimic distinctă şi anume esterul butilmonosulfuric, care în mediu alcalin hidrolizează conform ecuaţiei:

$$C_4H_9OSO_3H + NaOH = C_4H_9OH + Na_2SO_4 + H_2O$$
$$(Na_2CO_3) \qquad (Na_2SO_4 + CO_2 + 2H_2O)$$

ceea ce concordă cu degajarea de CO_2 la neutralizarea cu Na_2CO_3 chiar la un *p*H foarte bazic.

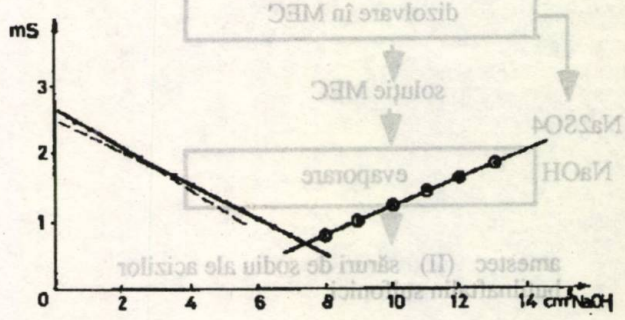
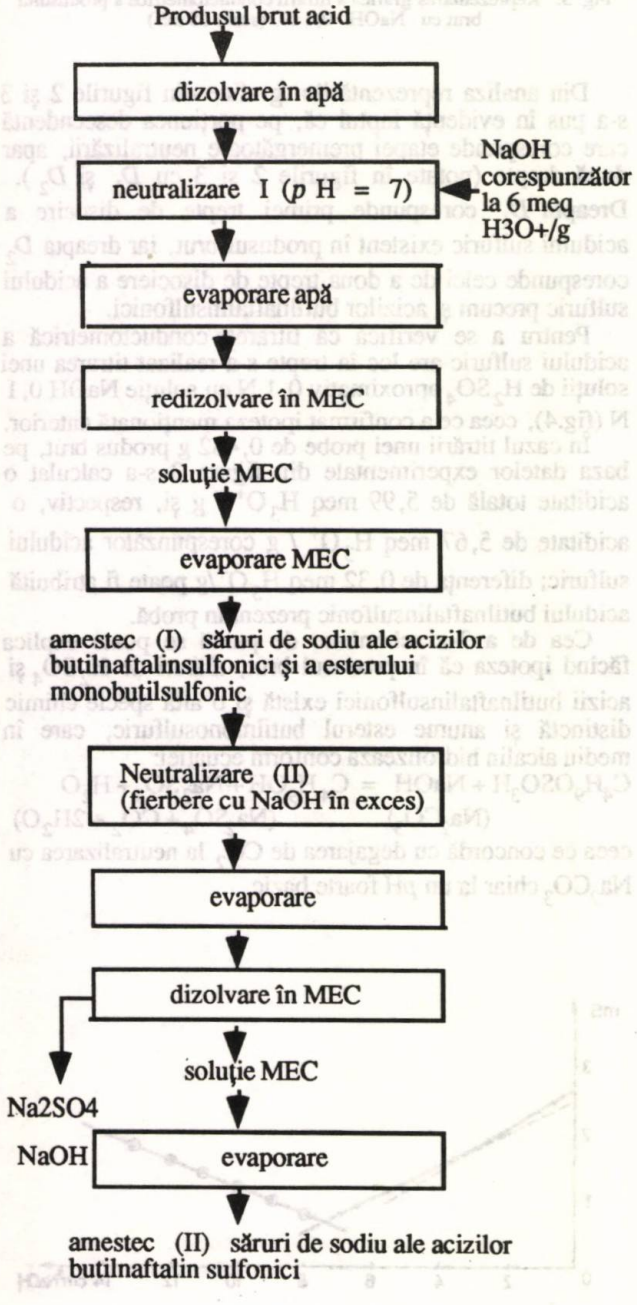


Fig. 4. Reprezentarea grafică a titrării conductometrice a H_2SO_4 cu NaOH 0,1 N

Pentru a se verifica această ipoteză s-a realizat o nouă determinare a acidității totale după fierberea cu o soluție de 0,1 N NaOH în exces și retitrarea excesului de NaOH cu soluție 0,1 NH_2SO_4.

Lucrînd pe două probe de masă identică (0,1 g produs brut) tratate cu același exces de soluție 0,1 N NaOH, la rece și respectiv după fierbere de 10 min, s-a determinat prin retitrarea excesului de NaOH, o aciditate totală de 5,826 meq H_3^+O / produs și respectiv 6,635 meq $H_3^+O^+$ / g produs. Diferența de 0,809 meq H_3O^+ / g produs este atribuită existenței esterului butilmonosulfuric menționat.



Schema 1

În urma încercărilor preliminare s-a stabilit că produsul brut are următoarea compoziție calitativă: acid sulfuric, acizi butilnaftalinsulfonici și ester butilmonosulfuric.

În scopul analizei cantitative a produsului brut s-a efectuat o separare a acizilor butilnaftalinsulfonici sub forma sărurilor de sodiu, conform schemei 1.

Amestecul de săruri II se prezintă sub formă de cristale galbene. Separarea acestora de NaOH s-a testat prin dizolvarea în apă și măsurarea *p*H-ului care corespunde unei soluții neutre.

Structura sărurilor de sodiu ale acizilor butilnaftalinsulfonici separați a fost confirmată de rezultatele analizei spectrale în IR, NIR și UV.

Spectrele înregistrate în IR, atît ca dispersie în parafină cît și ca soluție în CCl_4, confirmă pe deplin structura de butilnaftalinsulfonat de sodiu a produsului prin benzile de la: 3140 și 3100 cm^{-1} corespunzătoare γ_{C-H} din nucleul naftalinic, 2920-2850 cm^{-1} corespunzătoare δ_{C-H} din radicalul butil, 1660 cm^{-1} (în CCl_4) și 1600-1580 cm^{-1} (în parafină), corespunzătoare δ_{C-H} din nucleul naftalenic, 1460 cm^{-1} și 1390 cm^{-1} (în CCl_4) corespunzătoare ν_{C-H} din radicalul butil, 1190 cm^{-1} și 1060 cm^{-1} (în parafină), corespunzătoare ν_{SO_2} asimetric și ν_{SO_2} simetric din SO_3^-, conform celor menționate în literatură [18, 19].

În spectrul NIR se remarcă existența a două benzi la 5800 cm^{-1} și 5100 cm^{-1} care corespund armonicelor benzilor de la 3140 și 3100 cm^{-1}, respectiv 2920 - 2850 cm^{-1} din spectrul în IR.

Pentru analiza spectrală în UV s-au folosit soluțiile amestecului de săruri ale acizilor butilnaftalinsulfonici în metanol și în apă, precum și soluția apoasă a acizilor corespunzători.

Benzile înregistrate sînt plasate în domeniul 229-329 nm, iar absorbanțele molare sînt sensibil egale cu cele menționate în literatură pentru o serie de derivați ai naftalinei [19,20].

Pe baza datelor furnizate de analiza spectrală în UV se trage concluzia că s-a înregistrat în toate cazurile spectrul ionului Ar-SO_3^-.

Pentru stabilirea compoziției cantitative a produsului brut s-a procedat la dozarea din aceeași soluție apoasă de concentrație ≅ 10 g/l, a acidității totale, a acidității după fierberea cu NaOH în exces, a acidului sulfuric liber prin metoda cu Pb^{2+} / dititona [21] și a conținutului de apă din produs prin uscare la etuvă la 105°C.

Pentru a se verifica dacă pierderea în greutate s-a datorat deshidratării, capsula cu produs a fost lăsată, după uscare și cîntărire, în atmosferă liberă. După 48 h, masa capsulei cu produs a revenit la cea inițială (anterior determinării conținutului de apă din probă, capsula a fost adusă la masă constantă).

Prelucrarea datelor obținute s-a efectuat pornind de la următoarea schemă:

E_1 = nr. de echivalenți ai acidității totale;

E_2 = nr. de echivalenți ai acidității totale după fierbere cu NaOH;

E_3 = nr. de echivalenți de H_2SO_4 la titrarea cu Pb^{2+} / ditizonă.

Se consideră că:

E_1 = ANS + EBS + AS
E_2 = ANS + EBS + AS + EBS
E_3 = AS

unde:

ANS - acizi butilnaftalinsulfonici;
EBS - estermonobutilsulfuric;
AS - acid sulfuric liber eventual asociat cu SO_3 liber.

Conform celor menţionate:

AS = E_3
EBS = $E_2 - E_1$ şi ANS = E_1 - AS - EBS

care au permis calcularea compoziţiei produsului analizat conform datelor cuprinse în tabelul 1.

Pentru calcularea compoziţiei produsului analizat a fost necesară determinarea masei echivalente a acizilor naftalinsulfonici. Aceasta s-a realizat prin trecerea cantitativă a unei soluţii apoase de concentraţie cunoscută din amestecul (II) săruri de sodiu ale acizilor naftalin sulfonici peste un schimbător de ioni Vionit (H^+) şi spălarea cu apă pînă la un *p*H - neutru al efluentului.

Prin titrarea unor probe alicote din efluent cu soluţie 0,1 N NaOH, în prezenţă de fenolftaleină, s-a calculat o masă echivalentă, pentru forma acidă, egală cu 295,3.

Valoarea de 295,3 determinată experimental este considerabil mai mare decît valoarea de 264 corespunzătoare acidului monobutilnaftalinsulfonic. Se poate admite că în faza de alchilare, care decurge în exces de butanol, se obţine de fapt un amestec de mono şi dibutilnaftalină. Acidul sulfonic corespunzător, respectiv, acidul dibutilnaftalinsulfonic, are masa echivalentă 320.

Pe această bază se pot determina fracţiile molare ale celor două specii moleculare existente în proba analizată, folosind ecuaţia:

$$x \cdot 320 + (1 - x) \cdot 264 = 295,3$$

care duce la $x = 0,558$, deci produsul brut (forma acidă) conţine 55,89 % acid dibutilnaftalinsulfonic şi 44,11% acid monobutilnaftalinsulfonic.

Din tabelul 1 rezultă că pentru 1 g produs analizat se obţine un total de 0,9819 g/g produs, respectiv, 98,2%. Eroarea globală de 2% poate fi atribuită atît erorilor individuale ale titrărilor efectuate cît şi al unei eventuale reţineri de apă de către acidul sulfuric prezent în produs. Încălzirea acestuia, la o temperatură mai mare de 105°C, nu a fost posibilă pentru a evita degradarea produsului organic prin descompunerea termică.

Concluzii:

S-a elaborat o schemă de separare a acizilor butilnaftalinsulfonici din produsul brut al reacţiei de sulfonare a naftalinei alchilate cu butanol şi s-a stabilit compoziţia cantitativă a acestuia cu o eroare globală de ≅ 2%.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA PRODUSULUI BRUT PE BAZĂ DE ACIZI BUTILNAFTALIN SULFONICI

Component în produs	masă, ech	meq / g	g / g	%
ANS	295,3	2,279	0,6730	67,3
EBS	154	0,809	0,1236	12,4
AS	49	2,738	0,1342	13,4
apă	-	-	0,0511	5,2

Bibliografie

1. HENDRICKSON, J., CRAM, D. şi HAMMOND, G., "Chimie organică" Ed. Ştiinţifică şi Eciclopedică, Bucureşti, 1976, p.703
2. x x x "Orcanicum. Chimie organică prctică", Ed. Stiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1982 p.334;
3. ROSEN, M. şi GOLDSMITH, H., "Systematic Analysis of Surface active agents", J. Willey - interscience 1972, p.399;
4. REID, V.W., LONGMAN, G.F. şi HEINERTH, E., Tenside, **4**, nr. 9, 1967, p.292;
5. BĂDOIU, L. şi DINCĂ, V., Parf. Cosm. Lar. France, **1**, nr. 4, 1971, p.216;
6. WICKBOLD, R., Die Analytik des Tenside, Chemische Werke Huls, 1976, p.16
7. WICKBOLD, R., Seifen Öle Fette Wache, **8**, nr. 14, 1959, p. 415;
8. x x x STAS 11195 -79
9. ZHI - PING LI şi ROSEN, M.J., - Anal Chem, **53**, nr. 9, 1981, p.1516
10. MASAHIRO TSUBOUCHI şi YUROKO YAMAMOTO, Anal. Chem,. **55**, 1983, p.583;
11. HENDY., şi HOCKINGS, A., Analyst, **111**, nr. (12), 1986 p.1431
12. WICKBOLD, R., Fette Seifen Anstrichmittel, **57**, 1977, p.164
13 WICKBOLD, R., Die Analytik des Tenside, Chemische Werke Hüls, 1976, p.14;
14. ILEI, V., ZUGRĂVESCU, P., şi SÎRBU, I., Rev. Chimie (Bucureşti), **39**, nr.12, 1988, p.1146
15. WEI β, Y., Tenside Detergents, **23**, nr. 5, 1986, p.242;
16. STEINBRECH, B., NEUGEBAUER, D., ZULAUF, G. Fresenius, Z., Anal Chem. 324, nr. 2, 1986 p. 154
17. BEAR, G.R., J. Cromato r. 371, 1986, p.387
18. AVRAM, M., şi MATEESCU, GH., "Spectroscopia în IR, Aplicaţii în chimia organică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966
19. BALABAN, A.T., BANCIU, M., şi POGANY, I., "Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983
20. x x x The Sadller Handbook of UV Spectra, Editor W.W. Simons USA, 1979
21. WICKBOLD, R., Die Analytik der Tenside, Chemische Werke Huls, 1976, p.24

Intrat în redacţie: 3.V.1990

FLORIN VLAD

Analiza gaz – cromatografică a unor amestecuri rezultate de la mononitrarea toluenului şi etilbenzenului

C.Z. : 544.844

The gas chromatographic analysis of some industrial mixtures from the toluene and ethyl benzene mononitration, i.e. toluene mononitratin final reaction mixture, was optimized by using an Apiezon L column and an experimental, temperature gradient technique. The analyzed fractions were assessed both qualitatively and quantitatively, thus permitting an efficient quality and technological control.

Оптимизация методом газовой хроматографии промышленных смесей процесса мононитрации толуола и этилбензола из ректификационной фазы конечного раствора реакции от мононитрации толуола с колнкой Апиезон-Л и экспериментальной техникой с температурным градиентом. Анализированные фракции охарактеризованы качественно и количественно, позволяя эффективную и количественную контролъ

Mononitrarea hidrocarburilor aromatice alchilate, de tipul toluenului şi etilbenzenului, reprezintă o fază importantă în sinteza unor intermediari "cheie" pentru industria de coloranţi şi produse farmaceutice. Nitrarea cu amestec sulfonitric (HNO_3:H_2SO_4:H_2O) constituie baza a numeroase tehnologii de obţinere a mononitroderivaţilor [1, 2, 3]:

$$HNO_3 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + H_3O^+ + 2HSO_4^- \quad (1)$$

$$R-Ar-H + NO_2^+ \xrightarrow{\text{lentă}} R-Ar^+ \quad (2.1)$$

($R-Ar^+$ = H, NO_2)

$$R-Ar^+ + B \xrightarrow{\text{rapidă}} R-Ar-NO_2 + BH^+ \quad (2.2)$$

($R-Ar^+$ = H, NO_2)

unde, R : $-CH_3$; $-CH_2-CH_3$

Efectele electronice şi sterice exercitate de substituentul alchilic, precum şi parametrii tehnologici, determină obţinerea unor amestecuri de reacţie complexe, în care proporţia izomerilor este diferită [3]. Avînd în vedere condiţiile de puritate impuse de domeniile de utilizare a fracţiunilor analizate şi complexitatea compoziţiei lor (pe lîngă izomerii mononitraţi pot exista: hidrocarbură aromată rămasă nenitrată şi impurităţile conţinute în ea - benzen, xileni, alifatice, compuşi de nitrare a impurităţilor, izomeri dinitraţi), determinarea compoziţiei exacte a acestor fracţiuni se impune cu necesitate.

Analiza comparativă a unor proprietăţi fizice corespunzătoare principalilor componenţi existenţi în aceste fracţiuni relevă, pe de o parte, caracteristicile net diferite ale compuşilor cu grad de nitrare avansat (izomerii dinitraţi) faţă de compuşii cu grad de nitrare scăzut (izomerii mononitraţi) şi pe de altă parte, caracteristicile foarte apropiate ale izomerilor mononitraţi [4,5] (tabelul 1).

Se demonstrează astfel, necesitatea soluţionării problemei analitice printr-o tehnică care să ofere o separare de înaltă rezoluţie, cerinţă oferită de tehnicile cromatografice. Între tehnicile cromatografice uzuale, cromatografia de gaz reprezintă o metodă analitică foarte studiată şi dezvoltată pentru numeroase clase de compuşi. Totuşi, în ceea ce priveşte analiza amestecurilor de nitroderivaţi, literatura oferă foarte puţine date publicate [6,7,8,9]. În indicaţiile bibliografice [8,9] sînt prezentate o serie de rezultate obţinute în analiza gaz-cromatografică a unor amestecuri de mono şi dinitroderivaţi, folosind diferite tipuri de coloane (Rhodosil-47V; XE-60 şi Apiezon-L pe suport de Chromosorb W) şi o tehnică experimentală izotermă. Cu toate că analizele au fost făcute pe amestecuri sintetice de laborator, amestecuri mai puţin complexe în compoziţie şi distribuţie

Ing. FLORIN VLAD, Institutul Politehnic – Timişoara, Facultatea de Tehnologie Chimică

Tabelul 1

PARAMETRII SPECIFICI

Nr. crt.	Denumire component	Masa moleculară mol-gram	Temp. fierbere la 760mm Hg, °C	Densitatea la 20°C, g/cm^3	Temperatura de topire, °C
1.	Toluen	92,14	110,6	0,867	-
2.	Nitrobenzen	123,11	210-211	1,196	5+7
3.	o-Nitrotoluen	137,14	222,3	1,163	-10+-5
4.	p-Nitrotoluen	137,14	238,5	1,392	51+52
5.	m-Nitrotoluen	137,14	231,9	1,157	14+16
6.	2,4-dinitrotoluen	182,14	-	-	67+70
7.	2,6-dinitrotoluen	182,14	-	-	64+66
8.	Etilbenzen	106,17	136	0,867	-
9.	o-nitroetilbenzen	151,17	234-236	1,122	-13+-10
10.	p-nitroetilbenzen	151,17	245-246	1,118	-11+-8
11.	m-nitroetilbenzen	151,17	-	-	-
12.	2,4-dinitroetilbenzen	196,17	-	-	-
13.	2,6-dinitroetilbenzen	196,17	-	-	-

cantitativă, comparativ cu cele industriale, analiza critică a rezultatelor evidenţiază performanţa limitată, uneori nesatisfăcătoare, a fazei de separare în cazul analizei concomitente a izomerilor mononitraţi şi dinitraţi. Pornind de la necesităţi practice concrete, în această lucrare s-a studiat posibilitatea eliminării acestui neajuns, folosind o tehnică gaz-cromatografică cu gradient de temperatură [10,11,13]. Rezultatele obţinute au stat la baza unui studiu de optimizare a metodelor elaborate.

Partea experimentală

Aparatura. Lucrările s-au efectuat pe un cromatograf de gaz-lichid: CHROM 4 (cehoslovac) echipat cu: sistem de reglare a debitului de gaze; detector de ionizare în flacără; sistem electronic de amplificare; sistem de reglare-programare a temperaturii; înregistrator (TZ 21S). Reactivii folosiţi, produse indigene şi ale firmei MERCK au fost de puritate analitică corespunzătoare studiului. Pentru prepararea coloanelor analitice s-au folosit coloane de oţel inoxidabil: L = 2,5 m şi $\varnothing_i$ = 4mm; suport cromatografic Chromosorb W-AW DMCS de 80-100 mesh; faze staţionare: SE-30; XE-60 şi Apiezor L. Prepararea coloanelor s-a făcut în laboratorul de Chimie Organică din cadrul Facultăţii de Tehnologie Chimică din Timişoara folosind o tehnică experimentală de evaporare sub vid [14]. Coloanele au fost condiţionate timp de 24 h sub curent de azot la o temperatură inferioară temperaturii maxime admise, specifice fiecărei faze staţionare. Înainte de injectare probele au fost uscate pe silicagel şi diluate cu clorură de metilen. Injectarea probelor s-a făcut cu o siringă HAMILTON 7105.

Pentru determinările cantitative corespunzătoare fracţiunilor rezultate de la toluen s-au preparat amestecuri-standard de compoziţie aproximativă amestecurilor industriale analizate [12].

Rezultate şi discuţii

Pe baza datelor din literatură au fost testate pentru selecţie trei tipuri posibile de coloane:

- Coloana I: 20% SE-30 pe Chromosorb W-AW DMCS/80-100 mesh;
- Coloana II: 10% XE-60 pe Chromosorb W-AW DMCS/80-100 mesh;
- Coloana III: 10% Apiezon-L pe Chromosorb W-AW DMCS/80-100 mesh.

Criteriile de selecţie s-au bazat pe aprecierea diferenţiată a fazei de separare prin intermediul rezoluţiei (R_s) [10,12]:

$$R_s = \frac{2F}{r} \cdot \frac{T_i - T_j}{V_{Ri} + V_{Rj}} \cdot \frac{\sqrt{N}}{4} \qquad (3.1)$$

$$V_{Ri} + V_{Rj} = F\left(t_{Ri} + t_{Rj}\right) \qquad (3.2)$$

$$N = 4\,(y/x)^2 \qquad (3.3)$$

unde:

F este debitul de gaz purtător, ml/min;

T_j, T_i - temperatura corespunzătoare componentului "j" respectiv "i";

r - gradient de temperatură a coloanei, °C/min;

V_{Rj}, V_{Ri} - volumele de retenţie pentru picurile corespunzătoare "j" şi "i";

N - numărul de talere teoretice;

y - distanţa de retenţie (între punctul de injecţie şi maximul picului considerat);

x - lăţimea picului considerat la 0,607 din înălţimea lui.

Deoarece, în cazul separării amestecurilor de mononitroderivaţi "perechea critică" de separat corespunde izomerilor *meta* şi *para* (picul izomerului *para* are tendinţa de a îngloba picul izomerului *meta*), studiul de selecţie a coloanei s-a făcut prin raportare la cei doi izomeri. Datele experimentale sînt centralizate în tabelul 2 iar în figurile 1 – 3 sînt prezentate cromatogramele corespunzătoare. Analiza comparativă a rezultatelor experimentale indică optimă coloana de 10% Apiezon-L pe Chromosorb W-AW DMCS/80-100 mesh.

Coloana optimă a fost testată pe amestecuri industriale rezultate din fazele de mononitrare a toluenului şi etilbenzenului, respectiv pe fracţiunea de vîrf rezultată din faza de rectificare a amestecului brut rezultat de la mononitrarea toluenului. Pentru fiecare fracţiune analizată s-au determinat condiţiile optime de analiză şi -a făcut identificarea calitativă a principalilor componenţi (fig.3,4 şi 5). Studiul de identificare s-a făcut diferenţiat:

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumire coloană	Rezoluţie (R_s)
1.	XE - 60	0,5
2.	SE - 30	0,8
3.	Apiezon - L	1,4

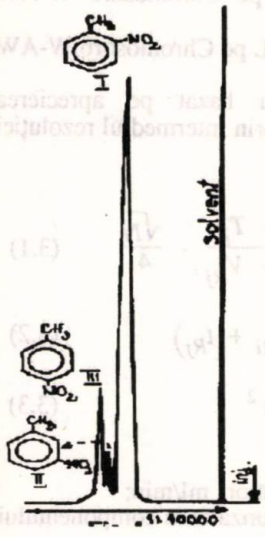


Fig. 1. 10% XE – 60, Chromosorb W – AW DMCS, 80 – 100 mesh

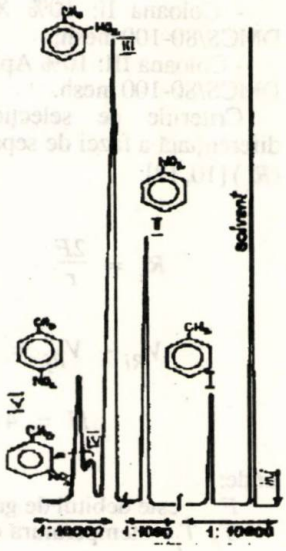


Fig. 2. 20% SE – 30, Chromosorb W – AW DMCS, 80 – 100 mesh

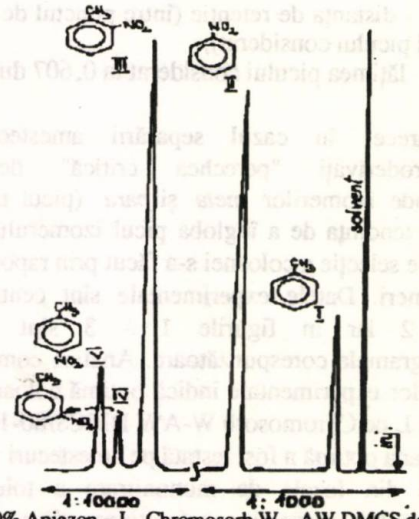


Fig. 3. 10% Apiezon – L, Chromosorb W – AW DMCS de 80 – 100 mesh;

Coloană oţel: L = 2,5 m; $\varnothing_i$ = 4 mm; T_{inj} = 240°C; T_{col}: 2 min la 100°C

grad./6°C min → 180 °C; (N_2): 0,6 at; (H_2): 60 ml / min; (aer): 900 ml / min; Sensibilitate $1:10^4$ - $1:10^2$; Viteză înregistrare: 1 cm / min; Diluţie probă: 1:1; Volum injecţie: 1,2 µl.

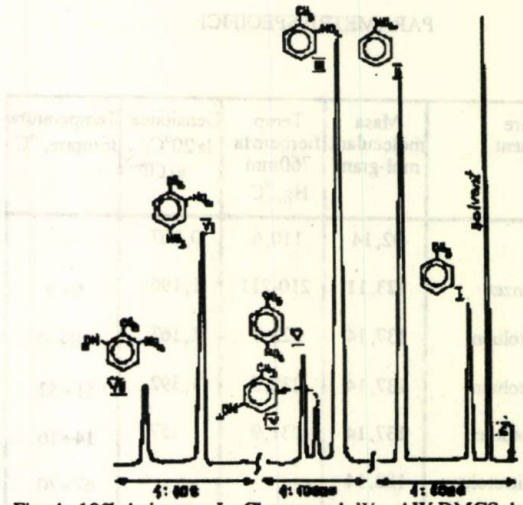


Fig. 4. 10% Apiezon – L, Chromosorb W – AW DMCS de 80 – 100 mesh;

Coloană oţel: L = 2,5 m; $\varnothing_i$ = 4 mm; T_{inj} = 260°C; T_{col}: 120°C

grad. 5°C / min → 180°C; (N_2): 0,7 at; (H_2): 60 ml / min; (aer): 900 ml / min; Sensibilitate $1:10^4$ - $1:10^2$; Viteză înregistrare: 1 cm / min; Diluţie probă: 1:1; Volum injecţie: 1,4 µl.

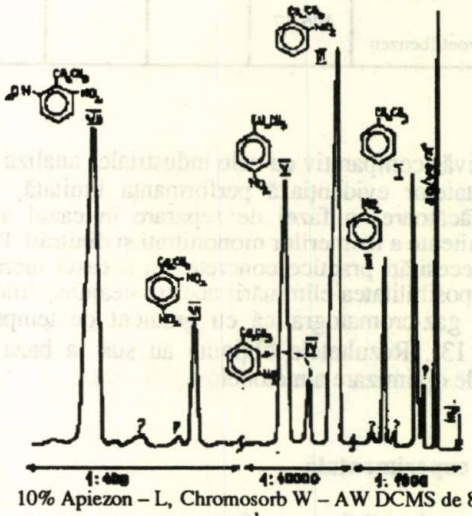


Fig. 5. 10% Apiezon – L, Chromosorb W – AW DCMS de 80 – 100 mesh;

Coloană oţel: L = 2,5 m; $\varnothing_i$ = 4 mm; T_{inj} = 280°C; T_{col}: 160°C

grad. 10°C / min → 200 °C; (N_2): 0,7 at; (H_2): 60 ml / min; (aer): 950 ml / min; Sensibilitate $1:10^4$ - $1:10^2$; Viteză înregistrare: 1 cm / min; Diluţie probă: 1:1; Volum injecţie: 1,4 µl.

a) pentru amestecurile rezultate de la nitrarea toluenului, deoarece s-a dispus de etaloanele necesare, identificarea s-a bazat pe "Metoda amestecului standard" [11,12], completată cu analiza preliminară (calitativă şi cantitativă) a toluenului brut folosit ca materie primă în procesul de nitrare;

b) pentru amestecurile rezultate de la nitrarea etilbenzenului, deoarece s-a dispus numai de unele etaloane, identificarea a necesitat un studiu mai complex: analiză preliminară (calitativă şi cantitativă) a etilbenzenului brut folosit în procesul de nitrare corelată cu "Metoda amestecului standard" pentru etaloanele de care s-a dispus şi cu un studiu teoretic comparativ faţă de amestecurile corespunzătoare toluenului. Studiul comparativ s-a bazat pe apropierea structurală dintre etilbenzen şi toluen şi pe considerentul că, folosind o fază staţionară nepolară (Apiezon-L), factorul predominant în separare este diferenţa de volatilitate şi de aceea eluţia diferenţiată a componenţilor se face în ordinea creşterii maselor moleculare [13].

Caracterizarea calitativă a componenţilor s-a bazat pe calculul timpilor de retenţie relativi, faţă de picul izomerului *orto* (tabelul 3) [11]:

$$\overline{t}_{R_i} = \frac{\left(t'_R\right)_i}{\left(t'_R\right)_{ref}} \qquad (5)$$

Tabelul 3

TIMPII DE RETENŢIE RELATIVI

Nr. crt.	Denumire fracţiune	Denumire component	Timp de retenţie relativ (T_R)
1.	Produs de vîrf	Toluen	0,210
		Nitrobenzen	0,747
		orto	1,000
		meta	1,074
		para	1,111
2.	Produs brut (toluen)	Toluen	0,247
		Nitrobenzen	0,786
		orto	1,000
		meta	1,098
		para	1,182
		2,6-dinitro	1,896
		2,4-dinitro	2,532
3.	Produs brut (etilbenzen)	Etilbenzen	0,185
		Nitrobenzen	0,538
		orto	1,000
		meta	1,391
		para	1,714
		2,6-dinitro	2,954
		2,4-dinitro	5,231

unde:

$\left(t'_R\right)_i$ este timpul de retenţie corespunzător componentului "*i*", min;

$\left(t'_R\right)_{ref}$ - timpul de retenţie corespunzător componentului de referinţă (în cazul nostru picul izomerului orto), min.

În final, s-au abordat probleme legate de analiza cantitativă. Deoarece, pentru fracţiunile rezultate de la toluen s-a dispus de toate etaloanele necesare s-a folosit "Metoda standardizării externe" [12]. Pentru a se asigura exactitatea şi reproductibilitatea metodei, etalonarea s-a făcut periodic prin analiza repetată a 3 soluţii- standard diferite. Fiecare etalonare a constat din 5-10 injectări de amestec standard. Pentru fiecare component din amestec s-a calculat factorul mediu de răspuns: $\overline{f}\,i$ (tabelul 4) [12]:

$$\overline{f}_i = \left(\sum_j^n \overline{f}_{ij}\right) / n \qquad (6.1)$$

$$\overline{f}_{ij} = \left(\sum_j^n \frac{v_j \cdot C_{sij}}{A_{ij}}\right) / m_j \qquad (6.2)$$

Tabelul 4

FACTORII MEDII SPECIFICI DE RĂSPUNS (FRACŢIUNI DE LA TOLUEN)

Nr. crt.	Denumire fracţiune	Denumire component	Factor mediu specific
1.	Fracţiune de vîrf	Toluen	0,1510
	(rectificare produs brut)	Nitrobenzen	0,1073
		orto	0,1511
		meta	0,1148
		para	0,1360
2.	Produs brut de nitrare	Toluen	0,1511
		Nitrobenzen	0,1087
		orto	0,1512
		meta	0,1087
		para	0,1465
		2,4-dinitro	0,0846
		2,6-dinitro	0,0816

unde:

$j = \overline{1 ; n}$ este număr curent probă-standard;

$\overline{f}_{ij}$ - factor de răspuns al componentului "*i*", probă-standard nr.*j*;

$\overline{f}_{i}$ - factor mediu de răspuns al componentului "*i*";

v_j - volum de injecţie probă-standard "*j*", µl;

C_{sij} - concentraţia standard a componentului "*i*" în amestecul - standard "*j*", %;

A_{ij} - aria corespunzătoare picului componentului "*i*" din amestecul-standard "*j*";

m_j - numărul de injectări ale amestecului-standard "*j*".

Probele de concentraţie necunoscută s-au analizat în condiţii identice ca şi amestecul-standard. Concentraţia fiecărui component din probele necunoscute s-a calculat cu ajutorul relaţiei (7) [12]:

$$C_i = \frac{A_i \cdot \overline{f}_i}{v_{inj}}, \% \qquad (7)$$

unde:

A_i este aria picului corespunzător componentului "*i*";

$\overline{f}_{i}$ - factorul mediu de răspuns specific componentului "*i*";

v_{inj} - volumul probei injectate, µl.

În cazul amestecurilor rezultate de la etilbenzen, deoarece nu s-a dispus de etaloane, iar necesităţile industriale nu au impus o acurateţe atît de mare în determinările cantitative, s-a preferat pentru rapiditate şi uşurinţă, "Metoda normalizării ariilor" [12].

Concluzii

Adoptînd o tehnică experimentală gaz-cromatografică cu gradient de temperatură s-au elaborat variante optime de analiză pentru o serie de amestecuri mononitrate corespunzătoare toluenului şi etilbenzenului şi au fost determinaţi, experimental, o serie de parametri specifici analizei calitative şi cantitative. Metodele stabilite permit realizarea unui control rapid al diferitelor faze de fabricaţie corespunzătoare unui flux tehnologic complex (nitrare şi rectificare produşi de nitrare) şi un control tehnic de calitate corespunzător.

Bibliografie

1. PRAKAST, N, Brevet Anglia, 1 385 499, 1975
2. ALLEN, W., Brevet SUA, 345 592, 1964;
3. INGOLD, C.K., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, Second Edition, G.Bell şi Sons Ltd., Londra, 1969;
4. x x x Manualul inginerului chimist, II., Ed.Tehnică, Bucureşti, 1973;
5. LEIBNITZ, E., şi STRUPPE, H.G., Handbuch der Gas-Chromatographie Akademische Vrl., Leipzig, 1970, p.109;
6. STRUPPE, H.G., SCHRÖTER, M. şi METZER K., Gas-Chromatographie, Akademische Vrl., Berlin, 1962, p.409;
7. JERCAN, E., Metode de separare în chimia analitică, Ed.Tehnică Bucureşti, 1983;
8. TRANCHANT, J., BUZON, J., GRICHARD, N., LEBLE, J. şi PREVOT, A. Practical Manual of Gas Chromatography, 1969, p.351;
9. TRANCHANT, H., VERTALIER, S., COUTIER, J.C. şi ETTIENE, L., Bulletin de la Societé Chimique de France, **11**, 1965, p.11;
10. LITEANU, C., GOCAN, S. şi BOLD, A., Separatologie analitică, Ed.Dacia, Cluj-Napoca, 1981, p.119;
11. FREUD, W.R. The Practice of Gas Chromatography, Second Edition by Hewlett Packard Co., 1974, p.321;
12. KATZ, E., Quantitative Analysis using Chromatographic Techniques, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988;
13. JERCAN, E., Analiza cromatografică, Ed.Academiei RSR, 1982;
14. x x x Chromatography Supplies GC, TLC, HPLC, **26**, 1977-78, p.20.

Intrat în redacţie: 12.III.1990

MIRELA STOICA
SORIN ALEXE

Dozări prin spectroscopie în infraroşu ale unor substanţe organice. Prelucrarea numerică a determinărilor cantitative prin metoda liniei de bază

C.Z. : 543.42:681.3

The effect of graphic determination of the absorbance by base line method can introduce appreciable error. The processing of quantitative measurements of IR band absorbances is discussed. The parabolic approximation of the zones of interest for the base line method and the absorbance calculations by analytical geometry conditions is presented. As a complementary situation, the Newton polynomal aproximation is used. The limits of application are established. The processing is elaborated for a HP3000 computer, using FORTRAN language, with double precision.

Графическое отредение поглощения методом основнрй полосы может внести значителъные ошибкм. Обсуждается численная обработка количественных измерений интенсивности полосы поглощения ИК. Представлен вид параболического приближения областей интереса метода основной полосы и определение абсорбента условий аналитическои геометрии. Более гого, предлагается полиномиалъное приближение мотодом нютоновской интерполяции. Устанавливаются пределы восполъзования. Расчетная программа составлена для ЗВМ НР 3000 на языке фортран

De multe ori, amestecurile anumitor substanţe organice nu pot fi analizate cantitativ prin metode convenţionale (substanţe izomere, cu proprietăţi chimice similare etc.). Alteori, cantitatea disponibilă de substanţă nu permite folosirea metodelor analitice curente (de exemplu, analiza cantitativă a substanţelor separate cromatografic). Spectroscopia în IR este o metodă rapidă, convenabilă acestor situaţii.

În analiza cantitativă IR, acurateţea măsurării absorbanţei benzii de absorbţie este foarte importantă. În aplicarea legii cantitative a spectroscopiei în IR, legea Lambert-Beer, se presupune că solventul nu absoarbe şi că celula folosită practic nu împrăştie sau reflectă lumina. În realitate, chiar folosind un spectrometru cu dublul fascicul, aceste pierderi nu pot fi evitate complet. De asemenea, în cazul unui amestec de componente chimice, absorbanţa benzii de absorbţie specifică unui component este afectată şi de absorbanţa de fond a celorlalte componente.

În practică, un criteriu de măsură a absorbanţei, care evită aceste inconveniente este metoda liniei de bază. Ea poate fi aplicată analizei probelor în toate stările de agregare. Absorbanţa, măsurată cu această metodă [1], este distanţa de la maximul de absorbţie la o linie "de bază" ce uneşte minimele de absorbţie, ce apar de o parte şi de alta a benzii (fig.1). Segmentul AC se trasează paralel cu axa transmisiilor, prin B (frecvenţa maximului de absorbţie). Intersecţia sa cu dreapta xy este punctul C. Absorbanţa, la această frecvenţă este:

$$A = \lg \frac{AC}{AB} \qquad (1)$$

Acurateţea determinărilor practice este afectată de faptul că rezolvarea grafică a problemei introduce erori sensibile în trasarea liniei de bază şi a alegerii corecte a frecvenţei corespunzătoare maximului de absorbţie (mai ales în cazul benzilor largi). De asemenea, în practică transmisiile se măsoară pe caroiajul spectrului experimental, fapt care implică o eroare de minimum 1%. Cunoaşterea cît mai exactă a ecuaţiei liniei de bază şi a curbei maximului de absorbţie permite determinarea mai exactă a mărimilor de interes direct pentru metoda liniei de bază: ν_0, T_0, T_c (fig.1). În vederea obţinerii unor rezultate de o precizie dorită, se propune o metodă de prelucrare numerică a metodei liniei de bază.

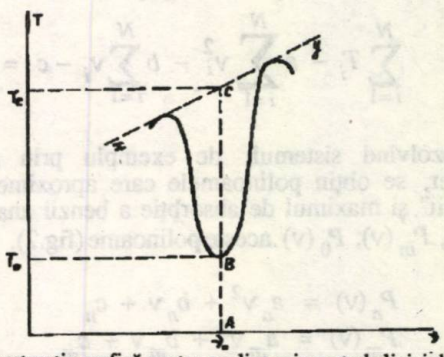


Fig. 1. Construcţie grafică pentru analiza prin metoda liniei de bază a unei benzi de absorbţie în IR

Fiz. MIRELA STOICA, Universitatea din Galaţi.
Mat. SORIN ALEXE, ICEPRONAV – Galaţi.

Partea experimentală

Determinarea ecuaţiei liniei de bază şi a mărimilor ν_0, T_0, T_c impune, ca prim pas, determinarea ecuaţiilor curbelor "umerilor" şi a minimului de absorbţie. O posibilitate de a aborda problema este găsirea celui mai "bun" polinom de grad doi pentru aproximarea spectrului în interval de frecvenţe în care se caută valorile pentru ν_n, ν_m, ν_0 (fig.2). Determinarea acestor polinoame prin metoda celor mai mici pătrate este convenabilă din următoarele motive:

- intervalele, pe care se aproximează curbele, sînt relativ mici;
- după eroarea de aproximare iniţială (de metodă), rezolvarea devine exactă;
- metoda permite înlăturarea erorilor mari în măsurarea experimentală a transmisiilor prin alegerea unor puncte experimentale, ce reprezintă intersecţia caroiajului transmisiilor cu spectrul experimental. [2].

Astfel, pentru setul de observaţii (ν_i, T_i), $i = \overline{1;N}$ din intervalul (ν_p, ν_q) stabilit pentru aproximarea unei curbe $\left(\nu_i \in (\nu_p, \nu_q)\right)$ se caută polinomul: $P(\nu) = a\nu^2 + b\nu + c$ astfel încît funcţia:

$$F(a,b,c) = \sum_{i=1}^{N} \left(T_i - P(\nu_i)\right)^2$$

să ia valoare minimă. Coeficienţii a, b, c se determină din sistemul:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial F(a,b,c)}{\partial a} = 0 \\ \dfrac{\partial F(a,b,c)}{\partial b} = 0 \\ \dfrac{\partial F(a,b,c)}{\partial c} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \tag{2}$$

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{N} \nu_i^2 T_i - a\sum_{i=1}^{N} \nu_i^4 - b\sum_{i=1}^{N} \nu_i^3 - c\sum_{i=1}^{N} \nu_i^2 = 0 \\ \sum_{i=1}^{N} \nu_i T_i - a\sum_{i=1}^{N} \nu_i^3 - b\sum_{i=1}^{N} \nu_i^2 - c\sum_{i=1}^{N} \nu_i = 0 \\ \sum_{i=1}^{N} T_i - a\sum_{i=1}^{N} \nu_i^2 - b\sum_{i=1}^{N} \nu_i - c = 0 \end{cases}$$

Rezolvînd sistemul, de exemplu prin regula lui Cramer, se obţin polinoamele care aproximează optim "umerii" şi maximul de absorbţie a benzii analizate. Fie $P_n(\nu)$, $P_m(\nu)$, $P_0(\nu)$ aceste polinoame (fig.2).

$$\begin{aligned} P_n(\nu) &= a_n\nu^2 + b_n\nu + c_n \\ P_m(\nu) &= a_m\nu^2 + b_m\nu + c_m \\ P_0(\nu) &= a_0\nu^2 + b_0\nu + c_0 \end{aligned} \tag{3}$$

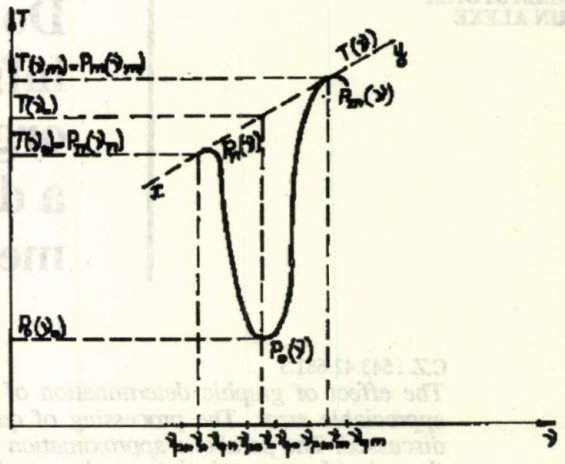


Fig. 2. Interpretarea prin geometrie analitică a mărimilor de interes pentru calculul absorbanţei benzii de absorbţie în IR prin metoda liniei de bază

Pentru a verifica dacă modelarea funcţiei considerate cu un polinom de grad doi este satisfăcătoare, s-a impus criteriul posibil

$$F(a,b,c) \leq N \cdot 10^{-2} \tag{4}$$

unde N este numărul de puncte experimentale măsurate pentru determinarea coeficienţilor polinomului. Îndeplinirea acestei condiţii pentru toate cele trei polinoame permite trecerea la parametrizarea liniei de bază prin intermediul lor.

Fie $T(\nu) = a + b\nu$ ecuaţia acesteia. Punctele de tangenţă ale liniei de bază la "umerii" benzii de absorbţie se determină din sistemul:

$$\begin{cases} \left.\dfrac{\partial P_n}{\partial \nu}\right|_{\nu=\nu_n} = \left.\dfrac{\partial P_m}{\partial \nu}\right|_{\nu=\nu_m} = b \\ T(\nu_n) = P_n(\nu_n) \\ T(\nu_m) = P_m(\nu_m) \end{cases} \tag{5}$$

care constituie de fapt condiţia de tangenţă a liniei de bază la "umerii" benzii şi de apartenenţă a punctelor de tangenţă la linie şi la "umărul" respectiv. Rezolvarea sistemului conduce la ecuaţia în ν_m:

$$\begin{aligned} &4a_m(a_m - a_n)\nu_m^2 + 4a_m(b_m - b_n)\nu_m + \\ &+ (b_m - b_n)^2 + 4a_n(c_m - c_n) = 0 \end{aligned} \tag{6}$$

Se selectează pentru ν_m soluţia situată în intervalul $(\nu_{pm}; \nu_{qm})$ iar ν_n ia valoarea:

$$\nu_n = \frac{1}{2a_n}(2a_m\nu_m - b_m - b_n) \tag{7}$$

Ecuaţia tangentei comune (a liniei de bază) este deci:

$$T(\nu) = \frac{P_m(\nu_m) - P_n(\nu_n)}{\nu_m - \nu_n}(\nu - \nu_n) + P_n(\nu_n) \quad (8)$$

Frecvenţa corespunzătoare maximului de absorbţie se determină din condiţia de minim pentru polinomul $P_0(\nu)$, adică rezolvînd ecuaţia:

$$\frac{\partial P_0(\nu)}{\partial \nu} = 0 \Rightarrow 2a_0\nu_0 + b_0 = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \nu_0 = -\frac{b_0}{2a_0} \quad (9)$$

Cu aceste date se poate calcula absorbanţa cu relaţia:

$$A = \lg \frac{T(\nu_0)}{P_0(\nu_0)} \quad (10)$$

În cazul în care pentru un polinom $F(a,b,c) > N \cdot 10^{-2}$ se impune folosirea unui program, care să determine gradul cel mai mic posibil $n > 2$ al unui polinom care să aproximeze funcţia prin metoda de interpolare Newton şi apoi să-i determine coeficienţii tot cu metoda celor mai mici pătrate. Acest polinom trebuie, de asemenea, să satisfacă condiţia de acceptabilitate.

Gradul cel mai mic posibil, care să ia pe nodurile $(\nu_i; T_i)$, $i = \overline{1;N}$ date, aceleaşi valori ca şi funcţia de aproximat, se determină calculînd diferenţele divizate de diferite ordine [3]:

$$[\nu_1;\nu_2] = \frac{T_2 - T_1}{\nu_2 - \nu_1}$$

$$[\nu_1;\nu_2;\nu_3] = \frac{[\nu_2;\nu_3] - [\nu_1;\nu_2]}{\nu_3 - \nu_1} \quad (11)$$

$$\vdots$$

$$[\nu_1;\nu_2;\nu_3;\ldots;\nu_N] =$$

$$= \frac{[\nu_2;\nu_3;\ldots;\nu_N] - [\nu_1;\nu_2;\ldots;\nu_{N-1}]}{\nu_N - \nu_1}$$

Gradul polinomului căutat este dat de ultima diferenţă nenulă. Se observă că dacă N este numărul de puncte experimentale $(\nu_i; T_i)$, atunci polinomul are grad $n \leq N - 1$. Cunoscînd gradul polinomului, se determină din nou, cu metoda celor mai mici pătrate, un sistem de $n+1$ ecuaţii, din care se află coeficienţii acestui polinom. Dacă această situaţie apare numai pentru aproximarea maximului de absorbţie, atunci ecuaţia liniei de bază se determină identic cu primul caz (folosind relaţiile (5), (6), (7), (8)), iar pentru polinomul P_0 se caută soluţia în intervalul de frecvenţe $(\nu_{p0}; \nu_{q0})$ (fig.2), folosind eventual metoda coardei, a tangentei sau a înjumătăţirii intervalului [4], [5]. În programul numeric propus s-a folosit metoda coardei, care constă în a lua ca valoare aproximativă a rădăcinii ν_0 un număr $\tilde{\nu}_0$ care împarte intervalul $(\tilde{\nu}_p; \tilde{\nu}_q)$ în două părţi de lungimi proporţionale cu valorile absolute ale numerelor: $P_0(\tilde{\nu}_p)$, $P_0(\tilde{\nu}_q)$.

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\tilde{\nu}_q P_0(\tilde{\nu}_p) - \tilde{\nu}_p P_0(\tilde{\nu}_q)}{P_0(\tilde{\nu}_p) - P_0(\tilde{\nu}_q)} \quad (12)$$

unde $\tilde{\nu}_p$, $\tilde{\nu}_q$ sînt valorile pentru care polinomul P_0 ia valori cu semne diferite. Pentru obţinerea preciziei dorite ε, se determină semnul polinomului pentru valori : $\tilde{\nu}_q = \tilde{\nu}_p + \varepsilon$; $\tilde{\nu}_p, \tilde{\nu}_q \in (\nu_{p0}; \nu_{q0})$. Din punct de vedere geometric, metoda coardei constă în înlocuirea, în intervalul $(\tilde{\nu}_p; \tilde{\nu}_q)$ a curbei $P_0(\nu)$ prin coarda care uneşte punctele $(\tilde{\nu})_p, P(\tilde{\nu}_p)$ şi $(\tilde{\nu})_q, P(\tilde{\nu}_q)$ şi se ia ca valoare aproximativă a lui ν_0 abscisa $\tilde{\nu}_0$ a punctului de intersecţie a coardei cu axa absciselor. Cunoscînd această valoare, absorbanţa se determină cu formula:

$$A = \lg \frac{T(\tilde{\nu}_0)}{P_0(\tilde{\nu}_0)} \quad (13)$$

Dacă această situaţie apare pentru unul sau ambii "umeri" ai benzii de absorbţie, sistemul (5) va avea un grad mai mare ca doi, deci valorile ν_m şi ν_n, care-l verifică, trebuiesc aproximate. Avînd în vedere că se cunosc intervalele în care aceste valori se găsesc cu siguranţă, se propune o metodă iterativă care elimină soluţiile ce nu aparţin acestor intervale. Astfel, se aproximează $\nu_n \in (\nu_{pn}; \nu_{qn})$ cu mijlocul intervalului de apartenenţă:

$$\nu_n^j = \frac{1}{2}(\nu_{pn} + \nu_{qn}) \qquad j = 1 \quad (14)$$

unde j este numărul iteraţiei. Se construieşte tangenta la graficul "umărului" al doilea (intervalul $(\nu_{pm}; \nu_{qm})$ de care aparţine ν_m) ce trece prin punctul $(\nu_n^j; P_n(\nu_m^j))$. Aceasta revine la aflarea soluţiei din ecuaţia:

$$\left.\frac{\partial P_n}{\partial \nu}\right|_{\nu = \nu_n^j} = \left.\frac{\partial P_m}{\partial \nu}\right|_{\nu = \nu_m} \quad (15)$$

$$\nu_m^j \in (\nu_{pm}; \nu_{qm})$$

cu ν_n^j fixat. Se construieşte tangenta la grafic în zona primului "umăr" ce trece prin punctul $\left(\nu_m^j;\ P_m\left(\nu_m^j\right)\right)$. Aflarea soluţiei ν_n^{j+1} din ecuaţia:

$$\left.\frac{\partial P_n}{\partial \nu}\right|_{\nu=\nu_n} = \left.\frac{\partial P_m}{\partial \nu}\right|_{\nu=\nu_m^j} \qquad (16)$$

$$\nu_n^{j+1} \in \left(\nu_{pn};\ \nu_{qn}\right)$$

se face cu ν_m^j fixat. Cînd $j \geq 2$, după fiecare iteraţie se verifică dacă:

$$\left|\nu_n^{j+1} - \nu_n^j\right| + \left|\nu_m^{j+1} - \nu_m^j\right| \leq 10^{-2}$$

$$(\varepsilon = 10^{-2}) \qquad (17)$$

Dacă condiţia este îndeplinită,

$$\nu_n = \frac{\nu_n^{j+1} + \nu_n^j}{2} \qquad \nu_m = \frac{\nu_m^{j+1} + \nu_m^j}{2} \qquad (18)$$

Cu aceste valori se determină ecuaţia liniei de bază cu ecuaţia (8). Dacă condiţia nu este îndeplinită, se trece la o nouă iteraţie.

Rezultate şi discuţii

Programul de calcul a fost realizat pentru un calculator HP3000, în limbaj Fortran. Pentru prelucrarea datelor el necesită un timp de maximum 2 min, în funcţie de metoda impusă pentru verificarea condiţiei de acceptabilitate.

Gradul polinomului folosit pentru modelarea unui "umăr" sau a maximului de absorbţie ale benzii IR este ales printr-un criteriu de eroare maximă admisibilă. În cazul în care gradul polinomului este mai mare decît doi, s-a folosit o metodă iterativă care nu mai necesită rezolvarea unui sistem de două necunoscute ci numai a unei ecuaţii. O lipsă a acestei metode este imposibilitatea estimării vitezei de convergenţă, dar rezultatele practice demonstrează că acest inconvenient este nesemnificativ.

În cazul în care polinomul ales, pentru modelarea unui domeniu din banda de absorbţie, are gradul optim n, pentru determinarea coeficienţilor săi sînt necesare minimum $n+1$ puncte experimentale din acest domeniu. Dacă se aleg însă numai puncte de la intersecţia spectrului cu caroiajul transmisiilor, din motive de minimalizare a erorilor de măsură, se ajunge la concluzia că domeniul trebuie să fie cu atît mai larg cu cît n este mai mare. Pe un domeniu de frecvenţă larg însă, efectul formei reale gaussiene a benzii de absorbţie este din ce în ce mai pregnant. Calculele au arătat că modelarea devine eronată din acest punct de vedere pentru $n > 6$. Se consideră deci această valoare ca o limită a aplicabilităţii metodei.

Această limită este susţinută şi de posibilităţile de calcul ale calculatorului. Frecvenţele luînd valori între 4000-400 cm^{-1} şi transmisiile între 0 şi 1, pentru $n > 3$ apar instabilităţi numerice în calculul coeficienţilor polinoamelor prin metoda celor mai mici pătrate. Folosind o dublă precizie, acestea pot fi evitate pentru $n \leq 6$.

Dacă se impune obţinerea unei precizii a rezultatelor, se poate calcula numărul minim de puncte experimentale de măsurat, pe cale statistică [2]. Această restricţie poate reduce şi mai mult domeniul de aplicabilitate al metodei, respectiv impune alegerea acelei benzi de absorbţie specifică grupării chimice analizate, care să aibă "umerii" şi maximul de absorbţie relativ abrupţi (modelabili prin polinoame de gradul doi sau maximum trei). De asemenea, maximul de absorbţie nu trebuie să fie prea ascuţit (altfel s-ar impune modelarea lui prin două drepte concurente în punctul de absorbţie maximă). Aceste restricţii arată că benzile de absorbţie, care s-ar preta cel mai bine acestei metode de analiză, ar fi cele din domeniul de frecvenţe 1800-800 cm^{-1}.

Dacă coordonatele punctelor experimentale ar putea fi măsurate pe spectru cu eroare nulă, atunci într-adevăr diferenţele divizate calculate pentru un ordin mai mare ca n ar fi nule şi atunci spectrul ar putea fi perfect modelat cu polinomul de interpolare Newton. Aceste erori însă nu pot fi complet îndepărtate şi de aceea s-a folosit pentru modelare tot metoda celor mai mici pătrate pentru un polinom de gradul indicat de metoda Newton. Din acelaşi motiv însă nici diferenţele divizate nu se vor anula prea repede. De aceea în programe s-a impus alegerea gradului minim n al polinomului modelator ca fiind gradul diferenţei divizate inferioară valorii 10^{-4}.

De asemenea, tot din motive de corectitudine a modelării, se poate întîmpla ca în aplicarea metodei iterative de aflare a soluţiilor ν_m, ν_n, condiţia (15) să nu fie îndeplinită niciodată. De aceea în program s-a impus ca valoarea maximă a numărului de iteraţii să fie $j = 100$. Această condiţie se impune şi din considerente de limitare a vitezei de convergenţă a metodei iterative.

Pentru urmărirea completă a modelării benzii de absorbţie, în program s-a impus afişarea modalităţilor de calcul alese datorită diferitelor criterii restrictive.

Bibliografie

1. RAO, C.N.R., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Academia Press, New York, 1963
2. CEAUŞESCU, D., Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982
3. ARAMĂ, O., Aplicaţii ale matematicii în farmacie şi medicină, Ed.Dacia, Bucureşti, 1987
4. NĂSTĂSESCU, C., NIŢĂ, C., Teoria calitativă a ecuaţiilor algebrice, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1979
5. PANAITOPOL, L., DRĂGHICESCU, I.C., Polinoame şi ecuaţii algebrice, Ed.Albatros, Bucureşti 1980

Intrat în redacţie: 28.XI.1989

STELIANA CREŢU
MARGARETA TOMESCU
EUFROSINA KRAFT
MAGDALENA IONESCU

Efecte inhibitoare de coroziune determinate de derivaţii cuaternari de amoniu ai piridinei şi chinolinei. I

C.Z. : 620.197.3

This paper studies comparatively the corrosion inhibition effects produced in 5 days, on 99.99% Al, by a 10% NaCl and a 10% $Na_2S_2O_8$ solution, respectively, using quaternary ammonium salts based on pyridine and quinoline derivatives.

Сравнителъно изучаются замедлителъные деиствия коррозии у растворах 10% NaCl, а также 10% $Na_2S_2O_8$ на Al (99,99%) в промежуток 5 дней исполъзованием четвертичных солей на основе ответвлсний пиридина и хинолина

Pentru studierea proprietăţilor unor noi săruri cuaternare de amoniu, de tipul clorurilor şi bromurilor de piridină şi chinolină, precum şi a unor săruri cuaternare de amoniu cu anion modificat, în paralel cu alte determinări s-au efectuat şi teste de coroziune în diferite medii ca de exemplu soluţii apoase de HCl, H_2SO_4, $NaCl, Na_2S_2O_8$ etc., pe OL 37, OL 45, aluminiu, zinc etc.

În literatura de specialitate sînt menţionate proprietăţile inhibitoare de coroziune determinate de către derivaţii piridinei şi respectiv ai chinolinei în procesul de protecţie a unor materiale neferoase şi aliaje ale acestora în medii acide, în soluţii de clorură de sodiu, persulfaţi, derivaţi organici halogenaţi etc. [1- 10].

Astfel, unele amine alifatice şi heterociclice, în special etanolamina şi piridina, reprezintă inhibitori de coroziune eficienţi pentru Al 3S, în mediu de acid clorhidric [8]. Acţiunea piridinei şi a derivaţilor săi în calitate de inhibitori de coroziune pentru aliajele de Al 3S în mediu de HCl a fost studiată şi de P a t e l şi colaboratori [9] care au constatat că efectul inhibitor de coroziune al derivaţilor piridinei descreşte în ordinea: 2,6 - lutidină, 3-etil-piridină, 2-picolină, piridină, 2-acetilpiridină, 2-metilpiridină. În acest caz, influenţa substituenţilor la inelul piridinic determină această departajare şi se datorează adsorbţiei moleculei organice prin electronii donori, pe suprafaţa metalului. Aminele heterociclice inhibă coroziunea aliajelor pe bază de aluminiu (3 000 Al) în mediu de persulfat de potasiu [10].

În soluţie de persulfat de potasiu eficienţa inhibitorilor de coroziune scade în ordinea următoare: nicotină, chinolină, piperidină, piridină, α - picolină şi 2,4-lutidină, Şi în acest caz acţiunea inhibitoare de coroziune se datorează formării unei pelicule de adsorbţie pe suprafaţa aliajului de aluminiu. Unii autori consideră că efectul inhibitor de coroziune determinat de 8-hidroxichinolină pe Al (99,99%) se explică prin formarea unei pelicule protectoare la suprafaţa suportului metalic printr-o reacţie de complexare a inhibitorului cu suportul [7].

Deoarece aluminiul şi aliajele sale prezintă rezistenţă medie la temperatura camerei şi la temperaturi ridicate [1,2,7], în mediu de soluţii de clorură de sodiu şi persulfaţi s-a propus testarea unor noi inhibitori de coroziune în aceste soluţii.

În această lucrare se prezintă rezultatele experimentale obţinute prin testarea unor noi inhibitori de coroziune pe bază de derivaţi cuaternari de piridină şi chinolină pentru Al în mediu de soluţii apoase de NaCl şi persulfat de sodiu. Problema abordată prezintă importanţă practică întrucît soluţiile testate se regăsesc în unele procese tehnologice din diferite sectoare industriale. Astfel, de ex., persulfaţii ($Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$ etc) se utilizează ca decoloranţi în fotografie, în industria textilă, în vopsitorii, în medicină, panificaţie etc.

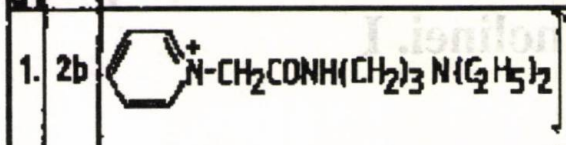
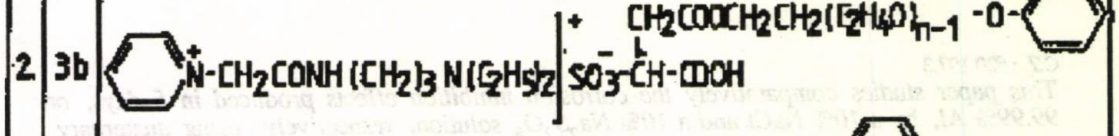
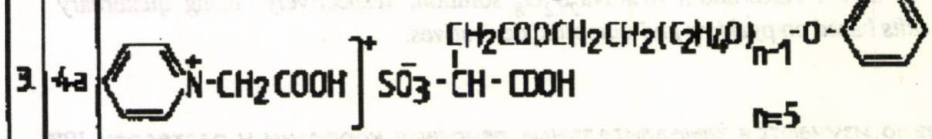
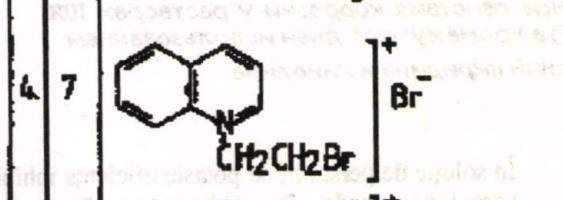
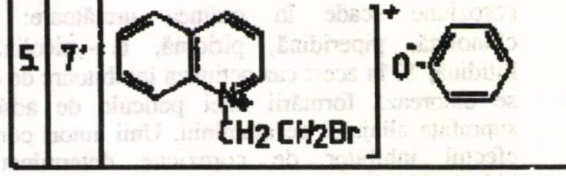
Partea experimentală

În tabelul 1, se prezintă structura chimică a sărurilor cuaternare de piridină şi chinolină folosite în calitate de inhibitori de coroziune pentru Al de puritate 99,99%, în soluţii apoase de NaCl 10% şi $Na_2S_2O_8$ 10%, la temperatura de 25°C, timp de 5 zile. Eficienţa inhibitorilor a fost testată prin metoda gravimetrică [3,4].

Prof. dr. ing. STELIANA CREŢU şi conf. dr. chim. MAGDALENA IONESCU, Academia de Studii Economice – Bucureşti, Facultatea de Management.
Prof. dr. ing. EUFROSINA KRAFT şi prof. dr. ing. MARGARETA TOMESCU, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială.

Tabelul 1

SUBSTANŢE TESTATE CA INHIBITORI DE COROZIUNE

Nr. crt.	Cod	Formula
1.	2b	
2.	3b	
3.	4a	
4.	7	
5.	7'	

Eşantioanele de Al (20 x 20 x 5 mm) au fost şlefuite în vederea îndepărtării stratului de oxid şi apoi degresate prin imersare într-o soluţie de fosfat trisodic (18g/l) şi metasilicat de sodiu (20g/l), la temperatura de 80-90°C timp de 10 min. Eşantioanele degresate au fost spălate cu apă distilată, uscate, măsurate şi cîntărite. Plăcuţele de Al au fost apoi imersate în soluţia de NaCl 10%, respectiv $Na_2S_2O_8$ 10 %, timp de 120 h, respectiv 300 h, într-un volum constant de 200 ml soluţie, în absenţa inhibitorului şi respectiv cu 0,1% şi0,01% inhibitor, la temperatura de 25±1°C. După epuizarea timpului de testare, eşantioanele au fost spălate cu o perie aspră şi jet de apă, apoi cu apă distilată, uscate cu acetonă. După menţinerea în exicator timp de 24 ore probele s-au recîntărit. Starea suprafeţei a fost studiată microscopic.

Rezultate şi discuţii

Din datele experimentale obţinute, s-au calculat conform [1,3,4], vitezele de coroziune (g/m^2h) şi indicii de penetraţie (mm/an). Rezultatele sînt prezentate în tabelele 2 şi 3.

Comparînd datele experimentale cu privire la comportarea sărurilor cuaternare de amoniu testate, se remarcă o importantă reducere a pierderii în greutate a eşantionului de aluminiu în mediu de NaCl 10% chiar şi în cazul unei mici concentraţii de inhibitor 0,01% (tabelul 2). La o concentraţie de 0,1%, cu excepţia sării cuaternare de piridiniu (4a) pierderea în greutate după 300 h este nulă şi deci eficienţa este maximă. Pe plăcuţele martor se remarcă numeroase pete de coroziune; în celelalte cazuri suprafaţa suportului de aluminiu practic rămîne neschimbată.

Soluţiile apoase de cloruri (bromuri, ioduri) în concentraţie de 1-2 % accelerează oboseala aluminiului şi a aliajelor sale, le micşorează durata de funcţionare pînă la rupere. Pentru prevenirea acestor efecte în practică [2], se adaugă soluţiei de NaCl azotat de sodiu sau cromat de sodiu (1,7 mol/l), cînd se reduce coroziunea la oboseală a aliajului de aluminiu, fapt explicat prin adsorbţia competitivă între ionii clorură şi ionii nitrit.

Din datele experimentale rezultă că Al (99,99%) nu este atacat de către soluţii mult mai saturate de clorură de sodiu (10%), dacă în soluţie se adaugă o sare cuaternară de piridiniu sau de chinoliniu cu sau fără anion modificat (tabelul 2) în concentraţie de numai 0,01 – 0,1 %. Deci prezenţa sărurilor cuaternare de amoniu pe bază de piridină, respectiv de chinolină în mediu apos de NaCl (10%) poate trece Al din starea de metal cu rezistenţă medie (RM) în metal rezistent (R) în mediul de saramură mărind posibilitatea de utilizare a acestuia.

Tabelul 2

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE PE Al, ÎN MEDIU DE SOLUŢIE NaCl 10%

Nr. crt.	Cod	Concentraţie inhibitor, %	K, g/m^{2}h	P, mm/an	Z, %	ΔG, g	Observaţii
1.	2b.	0,01	0,005	0,019	84,34	0,0013	5zile
2.	2b.	0,1	0,000	0,000	100,0	0	nu are loc coroziune la 5 zile
3.	3b.	0,01	0,0073	0,023	80,72	0,0016	5zile
4.	3b.	0,1	0,000	0,000	100,0	0	nu are loc coroziune
5.	4a.	0,01	0,054	0,18	85,5	0,012	5zile
6.	4a.	0,1	0,007	0,026	89,5	0,0017	5zile
7.	Martor	-	0,038	0,12	-	4,56	pete de coroziune
8.	7.	0,01	0,0032	0,0034	85,6	0,013	5zile
9.	7.	0,1	0,0012	0,0024	98,0	0,0001	5zile
10.	7.	0,01	0,0013	0,0026	90,8	0,0012	5zile
11.	7.	0,1	0,00	0,0	100,0	0,0	5zile

Tabelul 3

EFECTE INHIBITOARE DE COROZIUNE PE Al, ÎN MEDIU DE SOLUŢIE $Na_2S_2O_8$ 10%

Nr. crt.	Cod	Concentraţie inhibitor, %	K, g/m^{2}h	P, mm/an	Z, %	ΔG, g	Observaţii
1.	2b.	0,01	0,234	0,78	20	0,0513	5zile
2.	2b.	0,1	0,198	0,66	30	0,0434	5zile
3.	3b.	0,01	1,84	6,13	-	0,417	coroziune în 5 zile
4.	3b.	0,1	0,186	0,60	11,46	0,0424	5zile
5.	4a.	0,01	1,64	0,55	30,8	0,036	5zile
6.	4a.	0,1	0,0009	0,003	60,65	0,002	5zile
7.	Martor	-	0,215	0,68	-	4,70	5zile
8.	7.	0,1	0,130	0,145	31,2	0,0220	
9.	7.	0,01	0,139	0,155	26,6	0,0235	
10.	7.	0,1	0,157	0,141	25,3	0,0239	

Soluţiile de persulfaţi atacă puternic aliajele metalice datorită probabil caracterului oxidant şi de aceea ne-am propus găsirea unor soluţii de protecţie prin utilizarea inhibitorilor de tipul sărurilor cuaternare de piridiniu şi chinoliniu.

Din analiza datelor experimentale cu privire la efectele sărurilor cuaternare studiate ca inhibitori de coroziune pentru soluţia apoasă de persulfat de sodiu 10% pe Al 99,99% rezultă pierderi în greutate foarte mici comparativ cu proba martor (tabelul 3). Sub aspectul eficienţei de inhibare a coroziunii aluminiului în mediu de $Na_2S_2O_8$ 10% timp de 300 h, cel mai eficient inhibitor poate fi considerat produsul (4a) în concentraţie de 0,1% (E = 60,65%). Cu excepţia inhibitorului (3b), care în concentraţie de 0,01% după 300 h nu mai manifestă efect inhibitor de coroziune, proba de Al prezentînd pete de coroziune, restul inhibitorilor testaţi protejează Al 99,99%, în condiţii acceptabile pe o durată de 120 h.

Comportarea Al 99,99% în prezenţa inhibitorilor sub aspectul coroziunii şi al protecţiei în mediu apos de NaCl 10% şi $Na_2S_2O_8$ 10 % poate fi atribuită adsorbţiei complete a reactanţilor heterogeni, cu substituenţi nucleofili şi diferiţi anioni pe suportul metalic ce trebuie protejat. Această proprietate este determinată de bazicitatea, polarizabilitatea şi hidrofobicitatea liganzilor la atomul de azot cuaternar, aspect constatat de altfel şi de alţi autori [6].

Concluzii

În urma studiului asupra proprietăţilor inhibitoare de coroziune a sărurilor cuaternare de piridină şi chinolină, în mediu de NaCl 10% şi respectiv $Na_2S_2O_8$ 10%, timp de 5 zile, la temperatura de 2o°C, rezultă faptul că acestea pot fi utilizate drept inhibitori de coroziune pentru Al (99,99%) într-un domeniu de concentraţie cuprins între 0,01 - 0,1 %.

Bibliografie

1. CONSTANTINESCU, M. şi BADEA, T., Coroziune şi protecţie anticorozivă, Ed.Didactică şi Pedagogică, Buc., 1978, p.102.
2. LUPU, A., DRIMUŞ, I., şi CONSTANTINESCU, M., Inhibitori de coroziune, Ed. Academiei RSR., Bucureşti, 1982, p. 240.
3. PĂRĂUŞANU, V., CREŢU, S., TASSOPOULOS, K., şi CREŢU, M., Rev. Ind. Uşoară, **39**, nr.4, 1988. p.164.
4. CREŢU, S., TRIFAN, M., şi AVRAM, R., Metalurgia, **36**, .nr.7, 1984, p.363.
5. PĂRĂUŞANU, V., CREŢU, S., TASSOPOULOS, K. şi SÎRBU, P., Rev. Ind.Uşoară, **35**, nr.8., 1988, p. 304.
6. KUSNETOV, Y, I., şi POPOVA, L,I., Zh.Prikl.Khim., (Leningrad), **59**, nr.5, 1986, p. 1005
7. OHSOWA, SHIGOKI, TOMEDA, MONATO şi IBANOKI D., Kogokubu Konkynu Shuho, 1981, 29,7., Jap. conf. C.A., **98**, 1983, p.7250
8. KOSHEL, K.C., VORA, J.C., J.Indian Chem.Soc., **51**, nr 11, 1974, 958. Cf. C.A., **83**., 1975, 3256 c.
9. PATEL, N.K., PATEL, L.N., şi FRANCO, J., J.Instit.Chem. Calcutta , 47 Pt 6., 1975, p.242
10. MAKAWANA, S.C., PATEL, N.K., şi VORA, C., Trans.Soc.Adv. Electrochem., SCI. Technol., **10** nr.4 1976, p 193.

Intrat în redacţie : 22.III.1991

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A HEXAFLUORURII DE URANIU
Brevet RO nr. 101 344

Invenţia se referă la un procedeu de obţinere a hexafluorurii de uraniu.
Procedeul se realizează prin calcinarea prealabilă a concentratelor de uraniu cu conţinut de UF_4xH_2O şi NH_4UF_5, în intervalul de temperatură de 400-500° C, în atmosferă de azot. Astfel are loc trecerea fluorurii duble de uraniu în tetrafluorură de uraniu şi amoniu şi, respectiv, deshidratarea tetrafluorurilor de uraniu existente în concentrat. Fluorurarea în pat fluidizat a acestora se efectuează în acelaşi interval de temperaturi de 400-500° C şi la presiune atmosferică.
Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:
- se valorifică concentratele complexe de uraniu;
- în timpul realizării procedeului, se foloseşte acelaşi domeniu de temperaturi cuprins între 400-450° C.

Cerere de brevet nr.: 130 285
Data înregistrării: 2.11.87
Data eliberării brevet: 30.05.91
Int. Cl^5.: C 01 G 43/06

Solicitant: Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară, Cluj Napoca
Titular: Combinatul Chimic Craiova, Dolj

PROCEDEU DE SEPARARE ŞI PURIFICARE AVANSATĂ A BUTADIENEI
Brevet RO nr. 101 218

Invenţia se referă la un procedeu de separare şi purificare avansată a butadienei din fracţiile C_4 rezultate în instalaţiile de piroliză.
Procedeul conduce la obţinerea unui monomer de puritate avansată, pentru polimerizarea stereospecifică, utilizînd o succesiune proprie de operaţii de separare şi purificare în condiţii bine stabilite.
Procedeul, conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:
- asigură o funcţionare stabilă a fazei de polimerizare a butadienei;
- conduce la reducerea consumurilor specifice de materii prime, catalizatori şi de utilităţi.

Cerere de brevet nr.: 133 462
Data înregistrării: 11.05.88
Data eliberării brevet: 30.04.91
Int. Cl^5: C 07 C 11/167

Solicitant: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică şi Proiectări pentru Rafinării, Ploieşti
Titular: Combinatul Petrochimic Brazi, Ploieşti

Cicluri biologice IV.

Considerarea fenomenului ciclității în economia biosistemelor este una din căile cele mai interesante și utile pe care se poate avansa în mod eficient pentru cunoașterea principiilor de autoidentificare a biosistemelor. Aș cum deja s-a mai menționat este util să se procedeze în această investigare în sensul de la simplu spre complex. Din acest considerent metodologic prezentarea a început prin discutarea structurilor ciclice la nivelul cel mai accesibil perceptibilității noastre, adică la nivelul structurilor materiale chimice. Au fost prezentate în acest sens, unele structuri ciclice mai mult sau mai puțin cunoscute, dar în orice caz relativ simple și a căror rațiune de a fi, în general, nu ridică probleme prea mari.

Au fost prezentate structuri naturale benzenice (și legat de aceasta ciclohexanice), apoi, naftalinice (și se observă că în natură cele tetralinice și decalinice par a nu avea un rol cît de cît important, ele fiind sintetizate sau în orice caz cu o frecvență suficient de redusă pentru ca pînă în prezent să nu fi fost puse în evidență) și, în fine, au fost prezentate unele structuri antracenice (și în legătură cu acestea, în afară de cele diantracenice octociclice, se remarcă existența celor perhidrofenontrenice deși structurile fenantracenice propriu-zise apar ceva mai rar, așa cum ar fi în cazul acidului aristolohic). Este, prin urmare, util, pentru o imagine corectă a acestui tip de sinteză, să se considere în continuare și alți termeni ai seriei, cum ar fi C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11} etc.

Se impune însă, înainte de a trece la prezentarea acestor compuși, o precizare asupra originii lor. Cu foarte mici excepții (și acestea de fapt absolut nesemnificative) acești compuși provin dintr-un metabolism care poate fi considerat, fără o posibilitate de eroare prea mare, ca fiind predominant vegetal. Ceva mai mult, în anumite situații (așa cum se va specifica la locul potrivit) este posibil (cel puțin din punctul de vedere formal al structurii și al formulei brute) să se vorbească de o apartenență (sau cel puțin de o aparență de apartenență) la metabolismul izoprenic, unanim apreciat în literatură ca metabolism strict vegetal. În această privință apariția unor produși de acest tip la unele microorganisme poate fi o confirmare (de data aceasta evolutiv biochimică) a faptului că respectivele structuri aparțin, așa cum și sistematica admite, începuturile evolutive ale regimului vegetal.

În fine, depășind aceste concluzii oarecum anticipative, este potrivit să se revină la fondul chestiunii: compușii ciclici. Aceștia sînt deci derivați mai mult sau mai puțin funcționalizați ai unor cicloalcani. În raport cu gradul de funcționalizare se pot avansa unele presupuneri (destul de probabil de îndreptățite) asupra tipului de metabolism, în care ar putea fi plasată sinteza respectivelor structuri.

Așa cum s-a constatat, în natură există un număr apreciabil de compuși atît benzenici, cît și ciclohexanici. Deși acest lucru nu este valabil și pentru compușii cicloheptanici, aceștia, totuși, nu lipsesc din natură. Ei există în număr suficient și existența lor chiar este de natură să provoace anumite observații utile în obținerea unor concluzii.

Pentru a putea ajunge la ele se va face o scurtă trecere în revistă a unui număr (relativ restrîns) de compuși cu structuri heptaciclice. Este vorba de fapt de o selecție de compuși din categoriile cele mai reprezentative și, deci, pe baza examinării lor, se va încerca o imagine a rațiunilor biosintezei ciclului C_7. Toți acești compuși sînt prezentați în figura1.

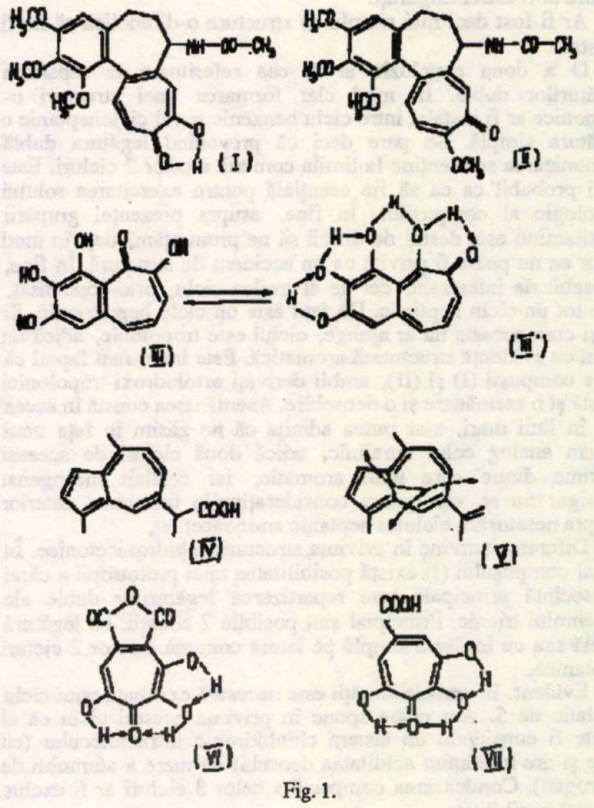


Fig. 1.

După cum reiese din figură se prezintă patru tipuri de compuși, fiecare cu o altă structură de principiu. Prima grupă se caracterizează din punctul de vedere al structurii heptaciclice prin aceea că substanțele, colchiceină (I) și colchicină (II), ambele produse de brîndușa de toamnă (Colchicum autumnale), iar ultima și de C. speciosus și alte specii, precum și de Gloriosa superba, Androcybium gramineum și Merendera attica, au în structura lor un inel cicloheptanic pe care, cu o anumită dispoziție (mai îngăduitoare) a legăturilor simple și duble, l-am putea considera ca derivat de la cicloheptan. În mod absolut exact am putea spune că ne aflăm în fața unei stări intermediare între o structură cicloheptanică și una cicloheptadienică.

În fine, considerînd aceste reflexii ca pe o punere în gardă se va reține că cei 2 compuși conțin o structură cicloheptanică pe care o putem socoti în linii mari saturată. Acest ciclu prezintă în poziția orto încă două cicluri condensate. Unul dintre ele este un ciclu benzenic și care se caracterizează printr-un fenomen de orto-disubstituție identică (trei grupe metoxi). Consecințele structurale ale prezenței primelor două grupe - OCH_3 pot fi numeroase, dar foarte vizibil apar în momentul de față numai două:

1. Substituția identică determină la cei 2 atomi de C din ciclu sarcini electrice de același semn și prin urmare o repulsie electrostatică a cărei consecință logică este scăderea densității de electroni între cei 2 atomi de C, ceea ce rezultă că între ei se localizează o legatură simplă și deci pe latura comună a celor două cicluri va fi plasată o legătură dublă.
2. Substituția prin cei doi (chiar trei) metoxili trebuie interpretată mai exact ca o substituție prin două (trei) grupări metil a unei structuri o-dihidroxi fenolică, adică o structură chinogenă. În aceste condițiuni primele 2 grupe CH_3 împiedică formarea

unei structuri o-chinonice şi deci putem aprecia prezenţa lor ca o măsură antichinonică (fenomen, de altfel, foarte larg răspîndit în natură, şi deci întru nimic exepţional în cazul de faţă).

Important ar fi mai curînd să se înţeleagă rostul acestui demers structural antichinonic. Admiţînd această intenţie la mostră, ar rezulta că în mod fiziologic compuşii ar trebui să treacă prin situaţii chinogene (adică medii oxidante) contra cărora ar fi astfel asiguraţi.

Ar fi fost deci mai simplu ca structura o-difenolică să nu fi existat.

O a doua concluzie ar fi cea referitoare la repartiţia legăturilor duble. În mod clar formarea unei structuri o-chinonice ar fi instalat între ciclu benzenic şi cel cicloheptanic o legătura simplă. Se pare deci că prevenind legătura dublă chinonizarea se menţine la limita comună a celor 2 cicluri. Este deci probabil ca ea să fie esenţială pentru exercitarea rolului fiziologic al compuşilor. În fine, asupra prezenţei grupării acetilamino este destul de dificil să ne pronunţăm, deşi în mod sigur ea nu poate fi privită ca un accident de structură. În fine, deosebit de interesant, cel de al treilea ciclu, orto-condensat, este tot un ciclu heptanic. De fapt este un ciclu heptatrienic. Şi ca şi cum aceasta nu ar ajunge, ciclul este tropolonic, adică un ciclu cu evidenţă structurată aromatică. Este interesant faptul că între compuşii (I) şi (II), ambii derivaţi ortohidroxi-tropolonici există şi o asemănare şi o deosebire. Asemănarea constă în aceea că, în linii mari, s-ar putea admite că ne găsim în faţa unui sistem analog celui tetralinic, adică două cicluri de aceeaşi mărime dintre care unul aromatic, iar celălalt hidrogenat (desigur nu se vor ignora consideraţiunile formulate anterior asupra nesaturării ciclului heptanic aminoacetilat.

Diferenţa survine în privinţa structurii o-hidroxicetonice. În cazul compusului (I) există posibilitatea unei prototropii a cărei consecinţă principală este repartizarea legăturilor duble ale sistemului trienic. Principial sînt posibile 2 situaţii: cu legătură dublă sau cu legătură simplă pe latura comună a celor 2 cicluri heptanice.

Evident, în ambele situaţii este necesară existenţa unui ciclu chelatic de 5. Am putea spune în privinţa acestui ciclu că el poate fi considerat un sistem chinhidronic intramolecular (cu care şi are în comun aciditatea deosebit de mare a atomului de hidrogen). Condensarea compactă a celor 3 cicluri ar fi exclus această posibilitate.

În cazul compusului (I) sînt posibile ambele situaţii, ciclul aminoacetilat putînd fi, strict vorbind, şi cicloheptanic şi cicloheptadienic. În cazul compusului (II) însă, ciclul nu poate fi decît cicloheptanic, iar latura comună a celor două structuri cicloheptanice devine obligatoriu realizată prin legătura simplă. Ambii compuşi au o importanţă fundamentală pentru diviziunea kariokinetică. Acest fapt plasează cronologic, destul de precis apariţia aestor compuşi la limita dintre meioză şi mitoză, adică se asociază strîns aceşti compuşi cu existenţa structurilor eukariotice deţinătoare ale unei mari superiorităţi informaţionale.

În fine, în raport cu aceste consideraţiuni, ar mai fi de făcut observaţia că există între compuşii (I) şi (II) un raport genetic, compusul (II) derivînd din compusul (I) printr-un proces de metilare a grupării OH. Acest proces, aşa cum se observă cu uşurinţă, este selectiv şi conduce la rezultatul structural asupra căruia s-a insistat mai sus.

Se poate spune, deci, că este un proces de metilare cu un anumit sens informaţional. Desigur, dacă ar trebui formulată pe scurt structura celor doi compuşi ea ar putea fi: $C_6(Ar)$-C_7-$C_7(Ar)$, înţelegînd prin C_6 şi C_7 cicluri de 6 şi respectiv 7 atomi de carbon, iar prin specificaţia Ar din paranteză existenţa unei structuri aromatice, iar prin absenţa unei asemenea paranteze, din contră, o structură ciclică saturată (oricum, în cazul colchicinei nesaturarea ciclului este sever diminuată prin metilarea OH).

De reţinut faptul că cei 2 compuşi conţin structurile heptaciclice cu cea mai mare nesaturare cunoscută la nişte compuşi naturali de certă importanţă fiziologică.

În fine, cu titlu strict de curiozitate, şi ţinînd cont de compuşii care urmează a fi prezentaţi, cei doi derivaţi tropolonici discutaţi, prezintă structura unei purpurogaline total sau parţial (OH tropolonic) metilate, în care între ciclul benzenic şi cel tropolonic s-ar fi interpus un ciclu heptanic saturat (atît cît poate fi de saturat cu asemenea vecinităţi).

De asemenea, să se mai reţină că, se cunosc, cel puţin pînă în prezent, încă cel puţin 11 asemenea compuşi, dintre care 6 amine în diferite grade de metilare (doar una cu grupă NH_2 nesubstituită), o amină formilată, precum şi doi compuşi în care au avut loc formări fotochimice de structuri ciclobutanice prin adiţie reciprocă a 2 legături duble din ciclul tropolonic.

O structură înrudită cu aceştia se întîlneşte şi la purpurogalină (III) şi (III´) compus format din pirogalol prin oxidare cu H_2O_2 sub acţiunea peroxidazei din hrean. Aşa cum se poate observa, compusul ar avea structura $C_6(Ar)$ - $C_7(Ar)$. Şi în această situaţie structura $C_7(Ar)$ este tot o structură hidroxitropolinică (fig.1).

Considerarea aceluiaşi efect protrotop ca şi în cazul colcichinei (I) face posibilă existenţa a două structuri. Interesant faptul că una dintre acestea (III´) permite compusului practic o coroană de L_H (legături de hidrogen) succesiv dirijate în acelaşi sens. Compusul apare şi în natură sub forma unui glicozid, avînd ca parte glucidică o moleculă de glucoză fixată însă la ciclul C_6, care se găseşte în stejar (Quercus robur). Este interesant că stejarul este el însuşi foarte bogat într-un derivat al pirogalolului, acidul galic. Acesta esterifică grupele OH ale glucozei formînd ceea ce numim galotaninuri. În cazul purpurogalinei rolurile se inversează, glucoza esterifică una din grupele OH fenolice ale acidului galic. Am spus acidului galic şi nu pirogalolului deoarece, în urma unui experiment, s-a constatat formarea aceleiaşi purpurogaline din acid galic şi H_2O_2 în prezenţa peroxidazei din hrean, ceea ce a obligat la concluzia desfăşurării în paralele şi a unui proces secundar de decarboxilare, aşa cum probabil are loc şi în stejar.

În fine, asupra formării pur accidentale a purpurogalinei în stejar sînt rezerve serioase, cu atît mai mult cu cît ea apare în forma glicozilată, adică solubilă (compusul neglicozilat este insolubil), adică circulantă.

Este de la sine înţeles că nu are nici un sens un fenomen de translocare pentru un compus neinteresant (acesta poate fi pur şi simplu depozitat prin vacuolizare, adică separat de restul citoplasmei). Deşi asupra acestui compus aromatic biciclic cu structură heptanică, în momentul de faţă nu putem spune mai mult, se reţine că în sistemele vii el nu reprezintă o excepţie absolută deoarece se mai cunoaşte un sistem biciclic în care se regăseşte structura cicloheptanică. Este vorba (fig.1) de 2 compuşi de tip aromatic care pot fi recunoscuţi fără dificultate ca făcînd parte din metabolismul izoprenic. Primul (IV), acidul chamazulen carboxilic este produs de Achillea millefolium, în al căruia ulei eteric se găseşte şi este singurul acid azulenic cunoscut. Cel de al doilea (V), lactarazulena se găseşte în uleiul eteric de Lactarius deliciosus, împreună cu un alt compus foarte îndeaproape înrudit structural, lactaroviolina, în molecula căruia gruparea metilică a ciclului pentadienic este înlocuită cu gruparea - CHO.

În fine, în uleiurile eterice de Dipterocarpus sp. şi de Eucalyptus globulus este găsit guajazulenul care diferă de lactarozulenă prin aceea că are legătură dublă a radicalului izopropenil, hidrogenată (este deci vorba de un radical i-propil). Ceea ce este caracteristic acestor compuşi ar putea fi rezumat în următoarele remarci structurale:

1) Aşa cum reiese din formula (V) compuşii conţin 3 unităţi izopentenice (delimitate prin săgeata tricefală).
2) Legăturile duble "comune" celor două cicluri sînt fixate între 2 atomi de carbon terţiari (dintre care unul comun celor două cicluri, iar celălalt substituit cu o grupare CH_3). În acest fel cele 2 grupări CH_3 (puternic respingătoare de electroni) tind să împingă electronii spre legătura simplă comună celor două cicluri.
3) Sistemul pare o suprapunere complementară a două sisteme - unul fulvenic şi unul tropolonic (în care legătura dublă C=O este înlocuită cu cea C=C). Folosind formularea anterioară sistemul ar putea fi descris ca $C_7(Ar)$ - $C_5(Ar)$.

4) Compuşii pot rezulta unii din alţii prin procese de funcţionalizare (putînd avea loc hidrogenări sau oxidări, acestea din urmă foarte exact dirijate pînă la nivelul dorit - CHO sau - COOH în exemplele prezentate).

În fine, este de remarcat, în privinţa acestor compuşi cicloheptanici, faptul, că ei sînt în acelaşi timp şi izomeri de funcţiune ai unui alt sistem aromatic biciclic mult mai rar întîlnit în natură - sistemul naftalinic.

Totuşi, ar fi interesant să nu se uite că sistemul o-hidroxitropolonic în care se realizează stabilitatea aromatică a sistemului cicloheptatrienic este posibil în majoritatea cazurilor prin asocierea cu un ciclu chelatic de 5 (ca şi în azulene). Revenind la ciclurile heptanice se constată că, deşi cele saturate nu se întîlnesc de obicei în natură, în schimb cele aromatice sînt totuşi o categorie bine cunoscută şi reprezentată suficient de frecvent. Mai interesante dintre acestea sînt două hidroxitropolone - compuşii (VI) şi (VI) respectiv acidul puberulonic (produs de Penicillium puberulum) şi acidul stipitatic (produs de Penicillium stipitatum). Aceşti compuşi din categoria C_7(Ar) se caracterizează prin existenţa nu a unei, ci a două grupe OH în poziţia *o* faţă de grupa CO, ceea ce traduce imposibilitatea compusului de a se sustrage fenomenului de prototropie între grupele CO şi OH. Se manifestă la acidul puberulonic o tendinţă sintetică destul de caracteristică genului Penicillium - formarea unei structuri maleice (de anhidridă maleică) exociclice.

Oricum ambii compuşi au practic o coroană de cicluri chelatice de 5 (amintind oarecum purpurogalina). Asupra rolului fiziologic al acestor compuşi, pînă în momentul de faţă, prevalează părerea că reprezintă arme pentru ocuparea mediului, întrucît au o anumită capacitate toxică. În treacăt fie spus, unii dintre compuşii hidroxitropolonici sînt izomeri de valenţă ai unor derivaţi de acid salicilic (un conservant notoriu).

În această ordine de idei se poate afirma că şi compuşii cicloheptanici cu structuri aromatice "ortodoxe", cum sînt cei azulenici, se caracterizează prin efecte bactericide remarcabile. Acest fapt ar putea fi corelat cu caracterul polienic al acestor compuşi şi cu abaterea de la simetria izomerului dibenzenic (naftalina). Una din caracteristicile structurale ale azulenelor o reprezintă caracterul pronunţat amfionic în care centrul pozitiv de sarcină este plasat în ciclul heptanic, iar cel negativ în cel pentanic, aşa cum se produce polarizarea unor alchene sau sisteme poliene oarecare.

În general, ciclurile C_7 deţin un rol important în structura biosistemelor şi sînt, de regulă, compuşi cu funcţiuni antibiotice. Din acest considerent apariţia lor face obiectul unui proces dirijat, informaţional, ei urmînd să intervină în circulaţia informaţiei biosistemelor, determinînd cursuri particulare şi deci contrare sensurilor normale. Se poate spune că din acest motiv ei pot fi încadraţi în categoria moleculelor semnal. Inutil să se mai insiste asupra faptului că semnalul greşit anulează demersul de semnalizare falsă şi deci că sinteza moleculei semnal este foarte sever controlată de către biosistemul originar.

Ciclurile C_8 apar mult mai rar în natură, şi foarte rar în structuri simple. Cel mai frecvent ele au substituţii caracteristice, dar, de regulă , nu avansează spre starea aromatică. În acest sens pledează şi existenţa celor 4 schizandrine cunoscute.

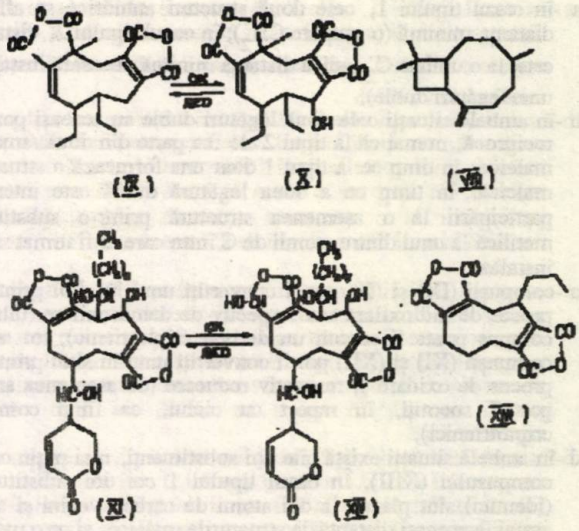


Fig. 2.

Un asemenea compus, γ-cariofilenul, se găseşte în uleiurile eterice de Myrtaceae, Leguminosae, Lauraceae, Labiatae etc. aşa cum se găseşte şi β-cariofilenul. În termenii folosiţi anterior structurile lor ar putea fi C_4-C_8 şi respectiv C_4-C_{11}. În ceea ce priveşte γ-cariofilenul se pot reţine unele remarci asupra structurii (valabile pînă la un punct şi pentru β-cariofilen):

1 - ambele conţin şi un inel ciclobutadienic.

2 - în ambele situaţii şi exact în aceeaşi poziţie inelul ciclobutadienic are un atom de carbon cuaternar, care are ca substituenţi două grupe CH_3.

3 - în colţul opus carbonului cuaternar este un atom de carbon care aparţine şi ciclului octanic şi căruia îi urmează un atom de carbon terţiar (prin substituţie metilenică).

Toate aceste trăsături sugerează un drum comun de sinteză, în care diferenţele survin relativ tîrziu, amploarea părţii comune de structură necesitînd, pentru realizare, un timp mult mai mare decît cel necesar diferenţelor. Totuşi, în mod particular s-ar putea observa că în cazul γ-cariofilenului, structura C_4/C_8 este izomera de valenţă a unei alte structuri interesante (prin aceea că ar fi fost începutul drumului spre un sistem aromatic), dar care nu apare totuşi în natură - C_5/C_7 (aşa cum însă apare C_5(Ar)-C_7(Ar), adică azulena).

În privinţa ciclurilor de nouă există o foarte pronunţată similitudine cu cele de şapte. Această similitudine merge pînă la biosistemele generatoare, în sensul că sînt producătoare de cicluri de nouă, cam aceleaşi tipuri de biosisteme care produc şi cicluri de şapte. Acest fapt ar putea fi interpretat (împreună şi cu observaţia că diferenţa este o unitate C_2) ca fiind o dovadă că ne aflăm în faţa unei variante de proces metabolic de tipul sintezei acizilor graşi. Principala diferenţă constă în aceea că ciclurile de nouă sînt mult mai puţin oxidate. În plus, în cazul ciclurilor de nouă se dublează şi numărul structurilor carboxilice (cicluri externe maleice).

Examinarea structurii acestor compuşi, prezenţi toţi în figura 2, conduce la o serie de observaţii a căror semnificaţii ar putea fi cele sugerate. Cele cinci exemple selecţionate sînt (IX) acidul glauconic, (X), acidul glaucanic (ambii produşi de Penicillium purpurogenum), (XI), rubrotoxina B, (XII), rubrotoxina A (ambele produse de Penicillium rubrum) şi (XIII), acidul byssochlamic (produs de fungul Byssochlamys fulva).

Aşa cum reiese din structurile lor cei cinci compuşi se plasează, din punct de vedere al structurii ciclului în două categorii structurale grupate după cum urmează: compuşii (IX) şi (X) o cateogrie, iar compuşii (XI), (XII) şi (XIII) o alta. O examinare comparativă pune în evidenţă următoarele diferenţe:

a -în cazul tipului 1, cele două structuri anhidrice se află la distanţa minimă (o grupare CH_2); în cazul tipului 2, distanţa este de o unitate C_2 (adică distanţa minimă necesară instalării unei legături duble).

b -în ambele situaţii cele două legături duble au aceeaşi poziţie reciprocă, numai că la tipul 2 ele fac parte din două structuri maleice, în timp ce la tipul 1 doar una formează o structură maleică, în timp ce a doua legătură dublă este interzisă participării la o asemenea structură printr-o substituţie metilică la unul dintre atomii de C între care ar fi urmat să se instaleze.

c -compuşii (IX) şi (X) pot fi convertiţi unul în altul printr-un proces de hidroxilare sau respectiv de dehidroxilare (ultimul compus poate fi socotit un derivat criptotrienic); tot astfel compuşii (XI) şi (XII) pot fi convertiţi unul în altul printr-un proces de oxidare şi respectiv reducere (de asemenea ambii pot fi socotiţi, în raport cu ciclul, ca fiind compuşi criptotrienici).

d -în ambele situaţii există cîte doi substituenţi, mai puţin cazul compusului (XIII). În cazul tipului 1 cei doi substituenţi (identici) sînt plasaţi la doi atomi de carbon vecini şi aflaţi ambii la aceeaşi distanţă de structurile maleice, şi pe o parte a ciclului opusă acetora; în cazul tipului 2 cei doi substituenţi se plasează pe părţi opuse ale ciclului, linia care îi uneşte despărţind ciclul în două părţi, care conţin fiecare cîte o structură maleică (cei doi radicali au masă moleculară mult mai mare).

În mod particular, compuşii (XI) şi (XII) mai conţin cîte doi substituenţi care încep, de lîngă ciclu, cu cîte o grupare hidroximetilen (ceea ce face posibilă instalarea între ciclu şi acele grupări a unor legături duble, prin eliminarea unei molecule de apă).

În privinţa rolului fiziologic al celor cinci compuşi prezentaţi, el este bine stabilit ca fiind de tip antibiotic (doi dintre ceşti compuşi avînd chiar denumirea trivială de toxine). Se remarcă, în cazul compuşilor conţinînd ciclurile de opt raritatea lor şi cu toate că atunci nu s-a asociat faptul cu structura ciclooctotetraenică, acum cînd se pune problema compuşilor ciclodecanici, destul de frecvenţi de altfel, se remarcă faptul că ar exista o posibilitate de trecere a lor spre structuri de tip naftalinic sau azulenic (aşa cum se poate constata din structurile prezentate în figura 3).

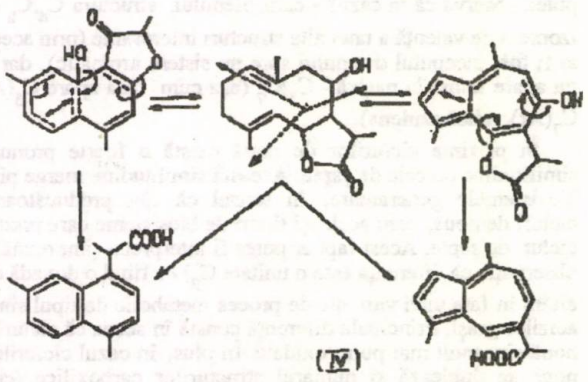


Fig. 3.

Din mulţimea compuşilor ciclodecanici (căci sînt cunoscuţi în natură într-un număr impresionant) au fost selecţionaţi ca fiind mai reprezentativi, un număr de şase compuşi. Aceştia sînt: (XIV), acetil-balcanolida I din Achillea millefolium; (XV), balcanolida I şi (XVI), balcanolida II (ambele prezente în uleiul eteric de Artemisia balchanorum); (XVII), custunolida şi (XVIII) hidroxicustunolida (ambele prezente de Artemisia balchanorum) şi (XIX), cncina (prezentă în uleiul eteric de Cnicus benedictus şi de Centaurea stoebe). Toţi aceşti compuşi sînt prezentaţi în figura 4.

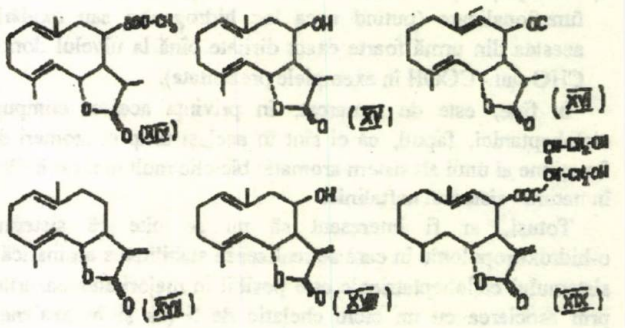


Fig. 4.

Asupra finalităţii bilogice a acestor compuşi este foarte probabil să fie vorba tot despre compuşi de tip antibiotic, proprietăţile germicide ale plantelor care îi sintetizează fiind foarte bine cunoscute (mai ales prin îndelungata folosire practică a respectivelor plante). În această ordine de idei ar fi interesantă posibilitatea conversiei acestor compuşi tot în compuşi cu proprietăţi germicide. În fine, din punct de vedere structural, se impun unele observaţii:

a) Toţi aceşti compuşi conţin trei unităţi izoprenice, sau mai exact, în structurile lor, se pot delimita trei asemenea unităţi (fig.3, săgeata tricefală cu centru în interiorul ciclului)

b) Cu excepţia ultimului compus (XIX), compuşii sînt ciclodecadienici, toţi fiind fără excepţie şi ciclo lecacriptodienici (putînd să mai formeze două legături duble prin reacţii de eliminare).

c) Pentru unii dintre aceşti compuşi, avînd în vedere originea comună, există posibilitatea conversiei reciproce: (XV) $\rightleftarrows$ (XVI), (XVII) $\rightleftarrows$ (XVIII) şi (XV) $\rightleftarrows$ (XVIII). Un asemenea cîmp larg de interconversiuni dovedeşte insistenţa, stabilitatea, acestui concept structural.

d) Toţi aceşti compuşi au structură lactonică, fiind prin urmare derivaţi carboxilici.

e) O remarcă deosebită în privinţa cnicinei este acidul care esterifică gruparea OH din poziţia orto faţă de pentaciclul lactonic: acidul 1,4-dihidroxi, 3,4-buten-2carboxilic.

f) Existenţa unei grupe OH libere sau esterificată în poziţia orto faţă de ciclul lactonic definitorie pentru tipul de structură descrisă. Una dintre cele mai importante consecinţe ale acestei structuri este posibilitatea transformării acestor compuşi C_{10} în două tipuri de compuşi: C_6 (Ar)-C_6(Ar), adică naftaline substituite sau C_7(Ar)-C_5(Ar), adică azulene substituite. Pentru a evidenţia această posibilitate, pentru moment teoretică, în figura 3, unul dintre compuşi a fost scris în echilibru cu două dintre formele posibile. Formarea structurilor dienice din cele criptodienice a fost reprezentată prin săgeţi curbe; de asemenea a fost folosită o săgeată curbă pentru a reprezenta migrarea legăturii duble. Au mai fost folosite mici săgeţi amficefale pentru a indica locurile în care urmează să se instaleze cele două legături duble necesare încheierii procesului de aromatizare. Se poate observa că formarea compusului naftalinic ar conduce la un derivat neîntîlnit în natură (în mod curios în natură apare frecvent compusul de bază - naftalina). Deşi derivatul naftalinic nu apare în natură, este totuşi destul de răspîndită structura decalinică în care apar două legături duble fixate la carbonii ternari (prin substituţie metilică). Este vorba de cadien, dar nu despre cadalină. În schimb formarea compusului azulenic decurge prin realizarea unei substanţe care posedă substituţia foarte caracteristică a unor azulene naturale. Ceva mai mult compusul "rezultat" nu numai că există în natură, dar el există chiar într-un producător (Acillea millefolium) care conţine

compusul foarte aproape înrudit cu cel considerat în figura 3 (adică este vorba de un derivat acetilat). Desigur exemplele ar putea fi mai numeroase, este potrivit să se treacă la prezentarea unui alt tip de compuşi ciclici, şi anume derivaţii ciclounidecanului. În cele ce urmează au fost selecţionaţi patru compuşi a căror prezentare este făcută în figura 5.

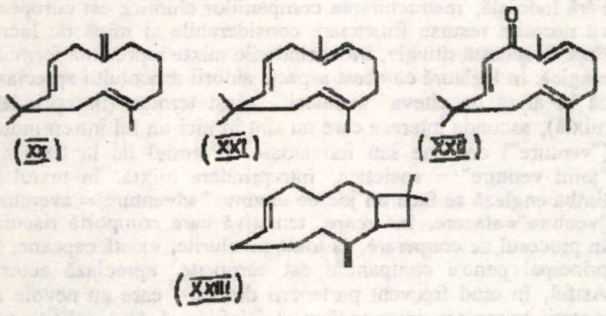


Fig. 5.

Aceşti compuşi se caracterizează prin aceea că se găsesc în uleiurile eterice produse de plantele verzi, astfel încît se vor menţiona doar plantele producătoare fără a se mai specifica, dar subînţelegîndu-se că este vorba de uleiurile eterice produse de respectivele plante. Compuşii (XX), α-humulenul şi (XXI) β-humulenul sînt produşi de Humullus hepalus (hameiul), compusul (XXII), zerumbona este produsă de Zingiber zerumbet şi de Cymbopogon, iar compusul (XXIII), β-cariofilenul este produs de numeroase familii dintre care se menţionează Myrtaceae, Leguminoase, Lauraceae, Labiatae etc. După cum reiese din examinarea structurilor prezentate în figura 5 se constată următoarele:

a) Compuşii prezentaţi sînt de două tipuri principale. O primă grupă formată din primii trei compuşi care sînt cicloundecantetrametilici. A doua grupă, formată din ultimul compus (XIII), este un compus de tipul C_{11}-C_4 şi aminteşte ca plan structural γ-cariofilenul care are acelaşi tip de structură dar e din categoria C_8-C_4;

b) Compuşii de tip I (vezi săgeata tricefală) au în structura lor trei unităţi izoprenice; ultimul compus pare a se abate mai pronunţat de la această, regulă;

c) Primii trei compuşi sînt trienici, ultimul fiind numai dienic dar posedînd totuşi acelaşi grad al nesaturării echivalente graţie ciclului butanic condensat celui undecanic.;

d) În privinţa celui de al treilea compus din primul grup, adică zerumbona, trebuie remarcat că este singurul compus criptodienic (sau mai precis în care se poate vorbi de posibilitatea formării a încă două legături duble prin procese principale de eliminare, adică deshidratare).

Este, în momentul de faţă, dificil să se formuleze o opinie corectă asupra rolului acestor compuşi. Dacă existenţa primilor doi (humulenii α şi β) care sînt izomeri nu constituie o surpriză (este chiar firesc să existe în cazul unui producător unic variante structurale minore ale unui plan structural unic), în schimb existenţa zerumbonei (care nu mai este produsul metabolismului unui singur biosistem, ci, din contră a două biosisteme) dovedeşte că acest tip structural are o anumită semnificaţie. Nu este exclus chiar ca structura ei să fie rezultatul aceluiaşi tip de metabolism care produce şi cei doi humuleni, căruia însă i se adaugă (pentru moment greu de spus de ce) în etapa finală un proces oxidativ suplimentar (sau poate altfel spus mai avansat). Asupra structurii β-cariofilenului se poate spune că el admite acelaşi plan general de structură (mai puţin cele trei grupe CH_3 ataşate ciclului principal), dar manifestă şi elemente comune (structura ciclobutanică bis-dimetilată şi gruparea CH_2 exociclică plasată în aceeaşi poziţie în raport cu structura ciclobutanică) cu formarea şi structura γ-cariofilenului.

Asupra acestei asemănări trebuie subliniat că ea se manifestă, în ciuda unor deosebiri destul de pronunţate între cele două tipuri de structuri (ciclooctanică şi cicloundecanică).

Desigur în natură sînt şi structuri ceva mai mari. În răşina de Pinus albiconlis a fost găsită o substanţă, cembrena (XXIV) care este o trienă (cu legăturile duble izolate) dimetilată, derivată de la un ciclu C_{14}. Din uleiul de terebentină din lemn de Pinus humbergii a fost izolată tumbergena (XXV) cu structură C_{14} tetraenică (două legături duble conjugate, două izolate). Ciclul are trei substituenţi CH_3 şi un izopropil şi conţine (vezi cele două săgeţi bicefale punctate) patru unităţi izoprenice. Existenţa acestor compuşi (referindu-ne la toţi cei prezentaţi în acest articol) ar lăsa impresia că structurile ciclice au de jucat un anumit rol numai în regnul vegetal. Acest lucru este în mare parte adevărat, însă există şi unele excepţii.

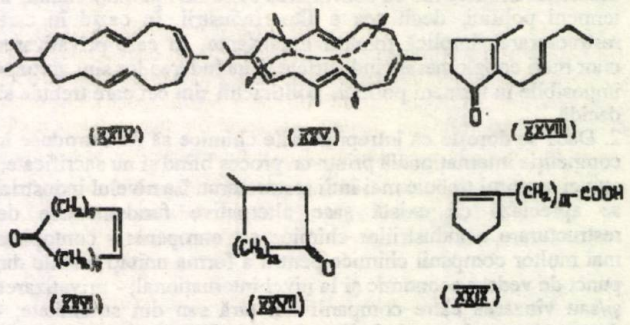


Fig. 6.

Astfel, pisica de Cibet şi boul moscat produc cetone ciclice din categoria C_{15}, respectiv cibetona (XXVI). şi muscona (XXVII). Asupra ciclurilor de 3, 4 şi 5 atomi de carbon este inutil să se insiste. Reţinem din ultima categorie Jasmona (XXVIII) principiul parfumat din florile de iasomie şi acidul chaulmogric (XXIX) izolat din uleiul produs de o plantă tropicală şi foarte eficient în tratamentul leprei.

M.ZAMFIR

Procesul de restructurare în Europa centrală şi de est

Numărul din 15 decembrie 1991 al revistei Chemische Industrie include, sub titlul "Restructurare la toate nivelurile", un articol referitor la problemele procesului de restructurare a industriei chimice în fostele ţări socialiste din Europa centrală şi de est.

Autorii articolului menţionat consideră că dezvoltările recente din fosta R.D.G. ar putea constitui un eventual model de restructurare pentru celelalte ţări est europene, date fiind numeroasele trăsături comune în ceea ce priveşte sistemul social, industria chimică şi întreprinderile chimice şi legăturile speciale ale industriei chimice. În acelaşi timp, autorii apreciază că, deşi început mai tîrziu decît în alte ţări ca Polonia şi Ungaria, în fosta R.D.G. procesul de restructurare este, cu certitudine, cel mai avansat şi mai sistematic.

În articol sînt enunţate şi detaliate o serie de teze privind procesul de restructurare şi anume:

1. Procesul de restructurare economică în industria chimică trebuie dirijat politic. La începutul oricărui proces de restructurare a industriei chimice din cadrul economiilor care au avut o planificare centrală, trebuie luate decizii politice fundamentale. Scara economiei de piaţă şi a descentralizării, precum şi rolul asociaţiilor şi al statului în ceea ce priveşte companiile chimice se vor determina la nivelul industriei. Tot la acest nivel trebuie luate decizii privind măsura în care va fi admisă proprietatea privată, preluarea de către entităţi economice a funcţiunilor regionale şi socio-politice şi asumarea de responsabilităţi pentru problemele financiare, sociale şi de infrastructură existente. Dimensiunile, forţa de muncă implicată, investiţiile necesare şi importanţa strategică a industriei chimice fac ca dezvoltarea sa să fie mai importantă, în termeni politici, decît cea a altor industrii. În cazul în care restructurarea implică fonduri importante, în care privatizarea unor mari conglomerate industriale şi închiderea lor sînt aproape imposibile în termeni politici, politicienii sînt cei care trebuie să decidă.
2. Dacă se doreşte ca întreprinderile chimice să fie introduse în competiţia internaţională printr-un proces blînd şi nu sacrificate, atunci sectorul trebuie mai întîi restructurat. La nivelul industriei se apreciază că există şase alternative fundamentale de restructurare a industriilor chimice est europene: - contopirea mai multor companii chimice pentru a forma unităţi viabile din punct de vedere economic şi la nivel internaţional; - privatizarea şi/sau vînzarea către companii din ţară sau din străinătate; - dezmembrarea întreprinderilor şi a conglomeratelor industriale cît şi vînzarea şi/sau privatizarea unităţilor individuale viabile; - restructurarea de către stat şi vînzarea ulterioară; - instalarea unui directorat de tranziţie format din manageri din vest; - închiderea instalaţiilor.
3. Restructurarea industrială implică dezvoltarea unor concepte regionale pentru zone cu o mare concentrare de întreprinderi chimice pentru a se asigura protecţia mediului, aprovizionarea cu energie, infrastructura, renunţarea la activităţile nechimice şi elaborarea unei strategii pe termen lung privind mîna de lucru. În timpul procesului de restructurare între companiile chimice şi autorităţile regionale trebuie să existe o strînsă cooperare.
4. Conceptele de restructurare la nivel de întreprindere diferă fundamental în ceea ce priveşte scara şi căile de cele ale companiilor vestice. În diferite grade, toate întreprinderile est europene trebuie să treacă de la poziţia "colectivă" impusă politic, la o poziţie "competitivă" dictată de considerente economice. În acest context este necesară dezvoltarea unor strategii de piaţă, considerarea cercetării ca fiind un element cheie şi rezolvarea problemelor privind mediul înconjurător. Pentru rezolvarea problemelor legate de mediul înconjurător se manifestă o necesitate stringentă pentru instituirea unui management al exploatării instalaţiilor şi al unei protecţii strategice a mediului, în vederea stabilirii priorităţilor şi a îmbunătăţirii comunicării cu publicul larg. Dificultăţile care se întîlnesc la tot pasul fac să fie necesari conducători de întreprinderi (manageri), diferiţi de tradiţionalul administrator.
5. Diferitele forme de cooperare în industria chimică oferă, într-adevăr, multe posibilităţi, dar cooperarea este dificil de realizat. Fără îndoială, restructurarea companiilor chimice est europene va necesita resurse financiare considerabile şi mînă de lucru. Faţă de această situaţie, întreprinderile mixte reprezintă formula magică. În legătură cu acest aspect, autorii articolului apreciază că în afară de cîteva "aventuri", acest termen (întreprindere mixtă), ascunde interese care nu sînt în nici un fel întreprinderi ("venture") comune sau inovatoare. (Pornind de la termenul "joint venture" = societate, întreprindere mixtă, în textul în limba engleză se face un joc de cuvinte "adventure"= aventură; "venture"=afacere, încercare, tentativă care comportă riscuri). În procesul de cooperare, la toate nivelurile, există capcane, în principal pentru companiile est europene, apreciază autorii. Astfel, în mod frecvent partenerii din est - care au nevoie de materii prime sau intermediare mai ieftine şi de o calitate mai bună, de licenţe şi know-how, de canale de distribuţie şi de preţuri mai mari pe pieţele externe - nu realizează scopurile reale ale partenerilor vestici, care doresc să frîneze pe potenţialii concurenţi, planurile de extindere în vest ale acestora şi prezenţa lor pe pieţele locale. Întrucît orice formă de cooperare necesită o fază de familiarizare comercială, este necesară găsirea unui limbaj comun. Experienţa din fosta R.D.G., unde germanii nu se înţeleg cu germanii, arată cît este de dificil de realizat acest lucru.

Autorii articolului apreciază că, pe termen mediu, ţările din Europa de est vor întîmpina aceleaşi probleme ca şi cele pe care le are în prezent fosta R.D.G. Trebuie avut în vedere faptul că în fosta R.D.G., în procesul de tranziţie de la o economie planificată la economia de piaţă, unele etape au fost omise sau au fost traversate cu mare viteză. Ţările din Europa de est vor trebui, probabil, să se protejeze prin perioade de tranziţie şi prin instituirea temporară a unor bariere comerciale, de a fi eliminate de concurenţii vestici şi estici din ţările vecine.

În procesul de restructurare economică a ţărilor din Europa de est, principalul obstacol îl constituie faptul că în ceea ce priveşte conceptele de restructurare a economiilor planificate sau conceptele de tranziţie la economia de piaţă, acestea sînt fie necunoscute, fie neverificate în practică.

Chemische Industrie Europe, 15 decembrie 1991, p.8

Transferul de tehnologie

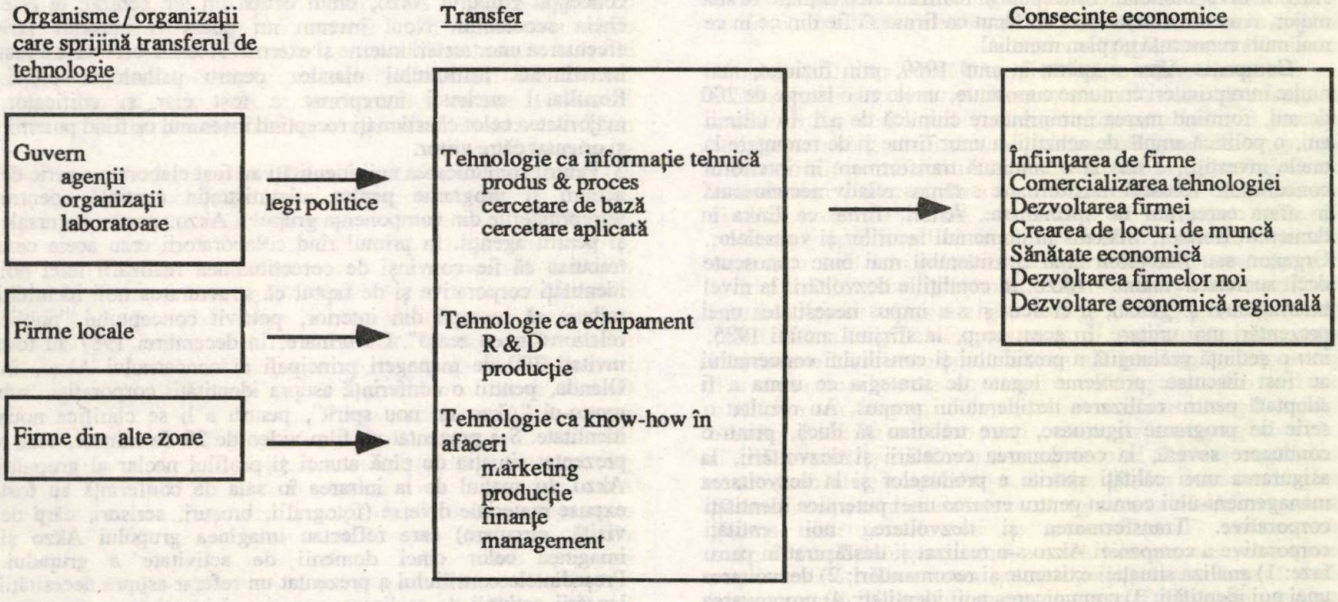
La înfiinţarea unei întreprinderi, o sarcină principală o constituie asigurarea resurselor umane, de tehnologie, financiare şi manageriale necesare. Atunci cînd una dintre aceste resurse nu este disponibilă pe plan local, întreprinzătorul trebuie fie să asigure resursele necesare din surse mai îndepărtate, fie să le dezvolte pe plan intern. Pentru demararea unei întreprinderi care se bazează pe tehnologie înaltă, achiziţionarea de tehnologie inovatoare este adesea un element de primă importanţă pentru realizarea scopului întreprinzătorului şi pentru susţinerea avantajului competitiv. În S.U.A., guvernul a fost o sursă majoră de tehnologie nouă atît prin cercetare civilă cît şi militară în domeniul energiei, protecţiei mediului şi apărării. După cel de-al doilea război mondial, multe firme bazate pe tehnologie s-au format în S.U.A. în apropierea laboratoarelor naţionale, a bazelor militare şi altor organizaţii guvernamentale. Dezvoltarea economiilor locale în preajma acestor organizaţii a fost sprijinită de politicile guvernamentale privind cercetarea aplicată şi transferul de tehnologie. În timpul ultimului deceniu, în mare parte datorită preocupărilor legate de competitivitatea industrială naţională, directivele guvernului S.U.A. referitoare la transferul de tehnologie au fost revizuite pentru a permite stimularea indivizilor în direcţia realizării de inovaţii şi a demarării unor noi întreprinderi.

Pornind de la aceste considerente, doi specialişti de la Center for the Management of Science and Technology, de la

University of Alabama din Huntsville, au efectuat un studiu în care examinează influenţa unor organizaţii guvernamentale din sud-estul S.U.A ca sursă de ehnologie pentru demararea şi dezvoltarea iniţială a firmelor bazate pe tehnologie din zonă. Conform aprecierii autorilor, studiul - care este inclus în numărul din octombrie 1991 al revistei Journal of Science &Industrial Research - oferă puncte de vedere care ar putea reprezenta linii directoare utile pentru încurajarea transferului de tehnologie şi dezvoltării economice în alte regiuni ale lumii. Se prezintă, în continuare, aprecierile făcute în studiul menţionat referitor la noţiunea de transfer de tehnologie, precum şi modelul conceptual de cercetare pe care se bazează studiul.

Tehnologia a fost definită ca fiind orice utilaj sau tehnică, orice produs sau proces, orice echipament fizic sau metodă prin care sînt extinse capacităţile umane. Noţiunea de tehnologie cuprinde mai mult decît cunoştinţe ştiinţifice şi de inginerie, incluzînd aspecte economice şi organizatorice ale funcţionării unei firme, cum ar fi activităţile de marketing şi management. Mai multe tipuri de organizaţii, incluzînd agenţii guvernamentale, universităţi, firme, transferă adesea tehnologii. Transferul de tehnologie se produce atunci cînd o organizaţie utilizatoare preia tehnologia de la organizaţia care a conceput-o. Acest transfer se poate produce la orice stadiu de cercetare şi dezvoltare. Conform unor păreri, transferul nu este complet pînă cînd tehnologia nu a fost adoptată sau respinsă. Teoriile referitoare la transferul de tehnologie arată că orice transfer este funcţie de concordanţa între măsura în care organizaţia, sau organizaţiile, care concep tehnologia doresc şi sînt în stare să identifice sau să fie receptive la necesităţile altor utilizatori făcînd ca tehnologia să fie disponibilă acestora şi măsura în care noua tehnologie promite să rezolve aceste necesităţi. Astfel, transferul de tehnologie implică un schimb între două părţi, potrivit căruia organizaţia care a dezvoltat tehnologia permite altora să utilizeze sau să adapteze tehnologia. Deoarece cea mai mare parte a modelelor consideră transferul de tehnologie ca "rezultînd din management-ul unui proces sistematic", cea mai mare parte a teoriilor adoptă perspectiva conform căreia organizaţia (sau organizaţiile) care a dezvoltat tehnologia este manager-ul acestui proces, întrucît îi aparţine proprietatea asupra tehnologiei respective. În timp ce iniţial cercetările s-au concentrat asupra barierelor în calea transferului de tehnologie aflată de partea celui care a dezvoltat-o (de regulă organizaţii din sectorul public), lucrările recente se concentrează asupra barierelor aflate de partea celui care adoptă tehnologia (de regulă sectorul privat), transferul de tehnologie fiind studiat din perspectiva organizaţiei care achiziţionează tehnologia.

Avînd în vedere conceptele enunţate şi orientările recente în cadrul teoriei transferului de tehnologie, autorii studiului au întocmit un model conceptual de cercetare. Modelul sugerează trei tipuri de organisme, care sprijină transferul de tehnologie şi, în consecinţă, dezvoltarea economică. Guvernul joacă un rol cheie prin adoptarea de legi şi politici care să faciliteze şi să încurajeze transferul de tehnologii a căror dezvoltare a fost finanţată cu bani provenind din impozite.



Consecinţele economice ale transferului de tehnologie şi ale înfiinţării de noi întreprinderi

Firmele locale, care adesea furnizează informaţii tehnice, echipament şi know-how în afaceri, joacă, de asemenea, un rol în transferul de tehnologie. În condiţiile în care nu pot fi asigurate local resursele necesare pentru demararea şi dezvoltarea rapidă de noi firme, se apelează adesea la firme din alte zone.

Conform modelului adoptat de autorii studiului prezentat în Journal of Scientific and Industrial Research, tehnologia este transferată sub formă de informaţie tehnică, echipament şi know-how în afaceri. Studiul se referă la cea mai mare parte a elementelor cuprinse în modelul adoptat şi evidenţiază importanţa tehnologiei transferate de la organizaţiile guvernamentale, firmele locale şi firmele din alte zone către firmele aflate în stadiul de demarare sau de dezvoltare incipientă. Studiul examinează, de asemenea, rolul important pe care îl joacă noile întreprinderi în dezvoltarea tehnologiei.

Journal of Scientific & Industrial Research, **50**, nr.10, 1991, p.753 (număr dedicat management-ului tehnologiei).

Societate mixtă Himont-Mitsubishi în domeniul tehnopolimerilor

Companiile Himont (S.U.A) şi Mitsubishi Gas Chemical - MGC (Japonia) au semnat acordul de bază pentru constituirea unei societăţi mixte pentru producerea şi comercializarea tehnopolimerilor avansaţi. Obiectul noii societăţi îl formează tehnopolimerii pe bază de PPE (polifenilen eter) "Iupiace", realizaţi cu o tehnologie dezvoltată de Mitsubishi Gas Chemical şi materialele de ultimă oră pe bază poliolefinică cu proprietăţi tipice produselor destinate utilizărilor tehnice, obţinute pe baza tehnologiilor inovatoare Hivalloy şi Higlass, dezvoltate de compania Himont.

Dezvoltarea noilor materiale şi a aplicaţiilor noi vor permite celor doi parteneri să ocupe un rol determinant în sectorul tehnopolimerilor, mai ales în domeniile electronic, auto şi electrocasnic. Noua societate intenţionează să construiască în S.U.A. o instalaţie pentru producerea a 20 mii t/an polimeri PPE, care urmează să intre în funcţiune pînă la sfîrşitul anului 1993. Companiile Himont şi Mitsubishi Gas Chemical vor înfiinţa două societăţi mixte comerciale. Una se va ocupa de vînzarea produselor în America de Nord, America de Sud, Europa şi Africa, iar cealaltă de vînzările în Japonia, China şi întreg Orientul Îndepărtat.

Poliplasti, Nr.407 (octombrie) 1991, p.19

Akzo: realizare a identităţii corporative

Campania de realizare a identităţii corporative a grupului Akzo la nivel mondial, concepută şi realizată ca o acţiune se stat major, a avut rezultate care au făcut ca firma să fie din ce în ce mai mult cunoscută pe plan mondial.

Compania Akzo a apărut în anul 1969, prin fuziune, mai multe întreprinderi cu nume cunoscute, unele cu o istorie de 200 de ani, formînd marea întreprindere chimică de azi. În ultimii ani, o politică amplă de achiziţii a unor firme şi de renunţare la unele investiţii, a dus la o continuă transformare în interiorul concernului. Această transformare a rămas relativ necunoscută în afara cercurilor de specialitate. Astfel, firme ca Enka în domeniul fibrelor, Sikkens în domeniul lacurilor şi vopselelor, Organon sau Marvelon erau considerabil mai bine cunoscute decît societatea mamă - Akzo. În condiţiile dezvoltării la nivel internaţional şi global, a crescut şi s-a impus necesitatea unei prezentări mai unitare. În acest scop, la sfîrşitul anului 1985, într-o şedinţă prelungită a prezidiului şi consiliului concernului au fost discutate probleme legate de strategia ce urma a fi adoptată pentru realizarea deziderateului propus. Au rezultat o serie de programe riguroase, care trebuiau să ducă, printr-o conducere severă, la coordonarea cercetării şi dezvoltării, la asigurarea unei calităţi sporite a produselor şi la dezvoltarea management-ului comun pentru crearea unei puternice identităţi corporative. Transformarea şi dezvoltarea noii entităţi corporative a companiei Akzo s-a realizat şi desfăşurat în patru faze: 1) analiza situaţiei existente şi recomandări; 2) dezvoltarea unei noi identităţi; 3) comunicarea noii identităţi; 4) promovarea noii identităţi supravegherea programului de promovare, corecturi ale programului.

1) Pentru elaborarea noii identităţi compania Akzo a apelat la un renumit birou britanic de consultanţă. Lucrîndu-se cu acest birou de consultanţă se obţinuseră deja rezultate bune şi o experienţă pozitivă la dezvoltarea identităţii firmei Enka.

S-a hotărît că mai întîi trebuia, ca printr-o anchetă amplă internă şi externă efectuată în ţările care prezentau importanţă pentru grup, să se determine imaginea grupului Akzo. Rezultatul nu a fost încurajator, constatîndu-se că nu există o imagine unitară a grupului Akzo. Exista numai reprezentarea unor imagini singulare. Grupul Akzo nu era considerat ca o întreprindere care activa în plutonul de vîrf al marilor întreprinderi chimice. Asupra activităţilor sale exista, chiar intern, o mare neclaritate. Akzo era cea mai mare întreprindere necunoscută a lumii. S-a pornit de la adoptarea devizei "Unitate prin păstrarea multilateralităţii" şi fiecare colaborator a fost considerat o cheie a succesului. Astfel, printr-o campanie internă concepută la scară mare, toţi colaboratorii au fost informaţi asupra rezultatelor cercetării întreprinse în legătură cu imaginea grupului şi, prin aceasta, au fost sensibilizaţi asupra necesităţii unei schimbări. Se apreciază că s-a pus astfel piatra fundamentală pentru succesul de mai tîrziu al campaniei de impunere a identităţii corporative. Colaboratorii grupului Akzo s-au simţit de la început drept componenţi esenţiali ai procesului de schimbare.

2) În urma unor consfătuiri foarte amănunţite şi aprofundate a fost hotărîtă menţinerea numelui Akzo pentru grup. Fiecare întreprindere din grup trebuia să se considere - sub denumirea Akzo - ca parte a unui întreg şi să înceteze a se mai considera ca o activitate deosebită. Astfel, grupul Enka - cunoscut în mod deosebit în Germania - a devenit, de exemplu, "sectorul de fibre şi polimeri al grupului Akzo". În ceea ce priveşte mărcile de produs s-a adoptat următoarea regulă: cu cît o piaţă era mai industrială, cu atît mai mult trebuia ca Akzo să apară în prim-plan; cu cît o piaţă era mai comercială (mai apropiată de consum), cu atît mai important era nu numele firmei, ci denumirea comercială, care trebuia însă mereu corelată cu numele companiei Akzo.

Deşi o identitate este, de fapt, invizibilă, totuşi ea poate fi vizualizată prin simboluri comerciale şi de nume. Căutînd un simbol pentru grupul Akzo, designerii de la firma de consultanţă britanică s-au gîndit la un însemn care să sugereze în acelaşi timp ideea de prestaţie şi de individ. În căutarea unui simbol figurativ, firma de consultanţă s-a oprit asupra unui basorelief grecesc din anul 450 î.e.n., reprezentînd un om cu braţele întinse lateral. Acest însemn al grupului este interpretat ca simbol al iniţiativei, hotărîrii, răspunderii, spiritului de echipă, individualităţii şi capacităţii umane personificate. Aşadar, în concepţia grupului Akzo, omul ocupă un loc central; el este cheia succesului. Noul însemn nu putea fi introdus fără efectuarea unor testări interne şi externe. Această cercetare a fost încredinţată institutului olandez pentru psihologia pieţei. Rezultatul anchetei întreprinse a fost clar şi edificator, majoritatea celor chestionaţi receptînd însemnul ca fiind puternic şi orientat către viitor.

3) Pentru comunicarea noii identităţi au fost elaborate o serie de acţiuni şi programe pentru administraţia centrală, pentru întreprinderile din componenţa grupului Akzo, pentru sucursale şi pentru agenţii. În primul rînd colaboratorii erau aceia care trebuiau să fie convinşi de corectitudinea realizării unei noi identităţi corporative şi de faptul că structurarea noii identităţi trebuie să înceapă din interior, potrivit conceptului "public relations începe acasă". Ca urmare, în decembrei 1987 au fost invitaţi 300 de manageri principali ai concernului Akzo, în Olanda, pentru o conferinţă asupra identităţii corporaţiei, sub motto-ul "Akzo un nou spirit", pentru a li se clarifica noua identitate. S-a prezentat un film video de 20 de minute, care a prezentat situaţia de pînă atunci şi profilul neclar al grupului Akzo. În spaţiul de la intrarea în sala de conferinţă au fost expuse materiale diverse (fotografii, broşuri, scrisori, cărţi de vizită, circulare) care reflectau imaginea grupului Akzo şi imaginea celor cinci domenii de activitate a grupului. Preşedintele consiliului a prezentat un referat asupra necesităţii lansării acţiunii de realizare a unei noi identităţi corporative. Această prezentare a fost înregistrată pe bandă video şi prezentată apoi în toate administraţiile, agenţiile şi filialele grupului Akzo. Într-un spectacol laser însoţit de muzică a fost prezentat noul însemn/simbol al grupului Akzo. În pauza care a urmat, participanţii la conferinţă au constatat că spaţiul de la intrare a fost redecorat, între timp, cu materiale care prezentau noua imagine corporativă. După pauză au fost prezentate planurile privind realizarea promovării în timp a transformărilor. Conferinţa s-a încheiat cu o discuţie a preşedinţilor celor cinci domenii de activitate ale grupului Akzo, aceştia fiind primii care au luat o poziţie oficială în legătură cu schimbarea propusă.

În urma conferinţei, managerii principali s-au întors în ţările lor cu convingerea că noua identitate corporativă le susţine afacerile, iar colaboratorii sînt mai puternic motivaţi decît pînă atunci. Acelaşi program a avut loc o zi mai tîrziu pentru toţi colaboratorii departamentului Public Relations; au participat circa 800 de persoane din toată lumea. Secţiile de Public Relations au avut sarcina de a-şi informa la rîndul lor

colaboratorii. Pentru aceasta aveau la dispoziţie diverse materiale sub formă de benzi video, diapozitive, broşuri şi documentele seminarului. În marile uzine cu mai mult de 1000 angajaţi şi cu schimburi continue au fost amenajate adevărate cinematografe de întreprindere pentru prezentarea materialelor referitoare la noua imagine corporativă a grupului Akzo. Astfel au fost informaţi cuprinzător toţi cei 70 000 de angajaţi ai grupului. În martie 1988 au avut loc două mari conferinţe internaţionale de presă, care au constituit startul pentru campania de informare externă. În dimineaţa zilei în care s-au desfăşurat conferinţele de presă, toţi colaboratorii au găsit la locul lor de muncă un ziar de informare cuprinzătoare asupra programului de realizare a noii identităţi corporative. Toţi clienţii, furnizorii, autorităţile, băncile, întreprinderile de asigurări, uniunile şi toate celelalte unităţi cu care grupul Akzo avea contacte au primit, pînă la sfîrşitul lunii martie 1988, broşura "Akzo, un nou spirit", cu o scrisoare alăturată de lămurire. În felul acesta, au fost create premizele pentru introducerea noii identităţi a concernului Akzo.

4) Noua identitate a fost introdusă conform unui plan de acţiune în timp. Pentru aceasta a fost elaborat un manual cuprinzător referitor la identitatea corporativă, incluzînd liniile directoare privind toate publicaţiile, inscripţiile, vehiculele, uniformele, ambalajele, anunţurile etc. Pe lîngă deja existentul grup de comunicaţii al corporaţiei, a fost înfiinţată o echipă de comunicaţii pentru activitatea de marketing. Ambele echipe trebuiau să supravegheze executarea şi respectarea planurilor de promovare a identităţii corporative. Echipele menţionate au discutat propuneri de corectare a planurilor iniţiale şi modalităţi de realizare a corecturilor. Baza pentru corecturile care se impuneau au constituit-o o serie de chestionare interne şi externe.

Introducerea noii identităţi corporative a grupului Akzo a fost însoţită de o campanie internaţională de publicitate amplu concepută. Costurile acestei campanii s-au ridicat în primii doi ani la peste 35 mil. DM. Ca urmare a succesului înregistrat de campania de promovare a unei noi identităţi corporative, grupul Akzo a fost din ce în ce mai bine cunoscut pe plan internaţional.

Chemische Industrie, nr.1, 1991, p.34

Poliuretani - creşteri prevăzute

Conform prevederilor directorului Grupului pentru poliuretani din cadrul firmei ICI, preşedinte al diviziei Poliuretani a Societăţii Industriei Materialelor Plastice, industria poliuretanilor va înregistra în următorii 10 ani un ritm de creştere de 6% pe an, iar în 30 de ani cererea mondială pentru acest produs va depăşi 30 mil. t.

Acelaşi, afirmă că această creştere poate fi realizată în ciuda reglementărilor guvernamentale, din ce în ce mai numeroase, care fac să prolifereze preocupările legate de protecţia mediului înconjurător şi de concurenţa sporită. Se apreciază că industria are capacitatea de a se adapta rapid la o piaţă în schimbare. Astfel, în prezent conţinutul de clorofluorocarburi (CFC) al spumelor flexibile este cu 90% mai scăzut decît în 1986.

Directorul Grupului pentru Poliuretani al ICI afirmă că industria are datoria de a încuraja punerea în aplicare a reglamentărilor referitoare la protecţia împotriva incendiilor şi de a ajuta la îmbunătăţirea procedurilor de testare ocupîndu-se, în acelaşi timp, de dezvoltarea unor materiale mai rezistente la flacără. Producătorii de poliuretani au un rol important în educarea tuturor utilizatorilor acestor materiale în direcţia utilizării lor în condiţii de siguranţă.

O problemă importantă a industriei este reciclarea deşeurilor solide, ţelul propus fiind reducerea la zero a deşeurilor de prelucrare. Realizările curente în această direcţie includ utilizarea a 10% material reciclat la RIM (reaction injection molding - modelare prin injecţie şi reacţie). În S.U.A. a fost înfiinţat un consiliu pentru recuperarea poliuretanilor.

Chemical Marketing Reporter, 240, nr.19, 1991, p.7

Polonia: Unilever achiziţionează prima societate poloneză privatizată

Grupul anglo-olandez Unilever va prelua 80% din capitalul societăţii poloneze de detergenţi şi produse de toaletă Pollena Bydgoszcz, cea mai importantă din Polonia şi prima din acest sector, care este privatizată.

Achiziţia s-a făcut pentru suma de 20 mil.$ (aproape echivalentul cifrei de afaceri) şi a fost încheiată între ministerul polonez al "transformării proprietăţii" şi preşedintele companiei Unilever. Firma Unilever prevede, printre altele, ca în următorii cinci ani să investească în jur de 24 mil.$ în noua întreprindere, care are 430 de angajaţi, pentru a echipa instalaţia de la Bydgoszcz cu ultima tehnologie Unilever de fabricare a detergenţilor pulbere (dublîndu-se cu această ocazie capacităţile) şi pentru a adăuga capacităţi de producţie pentru produse lichide.

Redenumită Lever Polska, întreprinderea dispune de o vastă piaţă potenţială din care controlează deja între 20 - 25%, consumul polonez de detergenţi pentru spălare nefiind decît de 280 mii t, la o populaţie de aproape 40 milioane de locuitori. Gama de produse oferite de Lever Polska va include produse de spălare a veselei, produse de curăţare de uz gospodăresc şi produse pentru tratarea ţesăturilor.

Schimbarea de tehnologie va determina o reducere a locurilor de muncă, dar vor fi create alte locuri de muncă ca urmare a creşterii capacităţilor pentru detergenţi pulbere şi a creării noii secţii pentru produse lichide. Unilever a arătat că direcţia companiei Lever Polska va fi asigurată de două cadre repatriate şi de un director polonez.

Pentru compania Unilever, această operaţiune, pentru care grupul a fost în concurenţă cu mai mulţi investitori potenţiali, este prima de acest gen într-una din ţările Europei de est, în timp ce concurentul său german, firma Henkel a realizat deja operaţiuni de acest tip în Ungaria, Iugoslavia şi fosta Uniune Sovietică (Sovhenk, la Engels). În acelaşi timp, compania Procter and Gamble a cumpărat cea mai importantă instalaţie cehoslovacă de detergenţi, Rakona.

Chemie Actualités, nr.379, 1991, p.6

Nou tehnopolimer: Poliftalamida - PPA

Poliftalamida, un nou tehnopolimer total cristalin, a fost introdus pe piaţă, la sfîrşitul anului 1991, de către compania nord-americană Amoco Chemical. Potrivit afirmaţiei producătorului, noul material polimeric termoplastic reprezintă o punte de legătură între tehnopolimerii termoplastici tradiţionali (policarbonat, poliamide, poliesteri şi poliacetali) şi materialele plastice speciale care au un cost ridicat (cristale lichide polimerice, polisulfură de fenilen, polieterimidă etc.).

Compania Amoco Chemical apreciază că noul produs, a cărui denumire comercială este AMODEL, este primul tehnopolimer apărut în ultimii zece ani, care s-ar putea să beneficieze de un consum ridicat. Aplicaţiile prevăzute ale noului material includ aplicaţii industriale, aplicaţii electrice şi electronice, aplicaţii în industria auto şi altele. Firma producătoare oferă şase sortimente de AMODEL: cu umpluturi minerale, armate cu fibră de sticlă, fără umplutură sau armătură cu proprietăţi de întîrziere a flăcării şi rezistenţă înaltă.

Proprietăţile mecanice ale noilor răşini sînt apreciate ca excelente. Sortimentele armate cu 45% sticlă au o rezistenţă la îndoire de 310 MPa şi un modul de peste 14 000 MPa, proprietăţi ce nu sînt afectate de umiditate. Comportamentul la căldură este, de asemenea, bun. Numai policetonele (PEEK) şi unele cristale lichide polimerice oferă un comportament la căldură mai bun. Sortimentele cu armătură au o temperatură de deformare la căldură (HDT = heat deflection temperature) de 285°C. Sortimentele de AMODEL pot fi prelucrate cu echipament de formare convenţional.

Informaţii despre noul material se pot obţine de la:

H.P. Schmeer Amoco Chemical Europe, S.A., 15 rue Rothschild 1211 Genéve 21. Fax: (022) 7388037

Revista de Plasticos Modernos, 425, 1991, p.709.

Aspecte conjuncturale în industria produselor clorosodice pe plan mondial

Schimbările în ceea ce priveşte cererea de clor şi sodă caustică vor crea noi echilibre regionale în balanţa cerere/ofertă în anii '90.

Creşterea împotrivirii şi a incapacităţii de a transporta clorul în cantităţi mari, va duce la menţinerea dezechilibrului între regiuni. Piaţa europeană este tot mai mult preocupată de aspectele ecologice ale fabricării, transportului şi utilizării clorului. Se prevede ca tehnologiile cu celule cu membrană să se dezvolte mai mult în industria produselor clorosodice.

Europa de vest care, în prezent are un surplus mic de producţie de clor faţă de cerere, se va confrunta pînă în 1995 cu o ofertă ceva mai mică decît cererea, deoarece producţia va scădea într-un ritm mai rapid decît cererea. Astfel, cererea în această zonă se prevede să scadă cu 1% pînă în 1995, creşterea cererii pentru policlorura de vinil şi a altor derivaţi, cum ar fi oxidul de propilenă, necompensînd micşorarea cererii în domeniul albirii celulozei şi în sectorul solvenţilor. În schimb, în prezent, Europa de vest are un surplus net de sodă caustică de aproximativ 750 000 t/an. La o rată de creştere a cererii de 6% prevăzută şi un declin de 1% al producţiei, surplusul va scădea la 250 000 t/an pînă în 1995. În 1990 Europa de est a avut un surplus de deficit de clor de 50 000 t faţă de anul anterior. Pînă în 1995 se prevede însă o creştere a producţiei, astfel încît aceasta va depăşi creşterea de 11% a cererii, ajungîndu-se astfel la un surplus net de clor în această regiune. Europa de est, se prevede să aibă un necesar cu 18% mai mare în anul 1995 faţă de 1990. În domeniul sodei caustice, în ţările Europei de est s-a înregistrat în anul 1990, de asemenea, un deficit, de aproximativ 250 000 t. Deşi se prevede o creştere de 14% a producţiei, creşterea cererii de sodă caustică de 11% va duce doar la reducerea deficitului de sodă caustică, în această zonă, la 180 000 t pînă în 1995. Acest deficit va depinde de producţia României care prevede să exporte 250 000 t sodă caustică pînă în 1995. Fosta R.D.Germană va avea un rol crucial în industria produselor clorosodice din Europa.

Dacă nu se vor implementa curînd tehnologii nepoluante pentru produsele clorosodice sau dacă nu se vor pune în funcţiune noi capacităţi, întreaga Europă se va confrunta cu un deficit de sodă caustică pînă în 1995. În America de Nord (inclusiv Mexicul), cererea de clor va scădea de la 12,6 mil.t/an în 1990 la 12,4 mil.t/an pînă în 1995, în timp ce, cererea de sodă caustică va creşte de la 12,1 mil.t/an la numai 12,6 mil.t/an în aceeaşi perioadă, situaţie care va duce la micşorarea exportului.

În America de Sud va fi necesară o substanţială creştere a capacităţilor instalaţiilor de clor pentru a corespunde cererii prevăzute de 5,5% pe an, astfel încît să ajungă la 1,7 mil.t/an în 1995.

În ceea ce priveşte consumul mondial de sodă calcinată, acesta a fost de 33 mil.t/an în anul 1989, cu o participare importantă a ţărilor din Europa de est (inclusiv U.R.S.S.), de 28%, participarea celorlalte regiuni fiind următoarea: America de Nord 21%, Europa de vest 18%, China 12%, altele 21%. Pe plan mondial se prevede o creştere a cererii de sodă calcinată, pînă în anul 1995, de 2-2,5% pe an.

În Europa de vest cel mai mare procent de sodă calcinată, se utilizează în industria sticlei şi anume 70%, urmată de industria detergenţilor 15% şi altele 15%.

În Europa de est se prevăd schimbări structurale, pe termen scurt, care vor conduce la scăderea cererii, ca urmare a situaţiei economice slabe şi a scăderii debuşeurilor, în special în industria îngrăşămintelor. Se estimează însă, ca în Europa centrală şi fosta R.D.Germană, unde firmele vest-europene investesc în domeniul detergenţilor şi al geamurilor, să crească cererea pentru produse de calitate superioară.

Firma Solvay este principala firmă pe piaţa sodei calcinate, cu o capacitate de 4,3 mil.t fără să fie inclusă instalaţia de la Bernburg, din fosta R.D.Germană, care va fi construită, contractul fiind încheiat cu Trenhandanstalt (Berlin) la 1 septembrie 1991. Firma belgiană are în plan un program de modernizare în valoare de 114 mil.$ pe o perioadă de cinci ani, a instalaţiei de producere a sodei calcinate, cu o capacitate de 540 000 t/an. Investiţiile iniţiale vor include concentrarea producţiei de sodă calcinată densă în instalaţia de 300 mii t/an şi totodată îmbunătăţirea competivităţii şi performanţelor în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător.

Firma Solvay (Bruxelles), Broken Hill Proprietary (Melbourne, Australia), FMC Corp, (Chicago) şi diverşi alţi producători de sodă calcinată, au negociat cu guvernul din Turcia pentru dreptul de a exploata rezervele de saramură de la Beypazari, de lîngă Ankara. Autorităţile Turciei au încheiat contracte în colaborare cu parteneri străini pentru exploatarea depozitelor de saramură prin agenţia minieră Etibank (Istambul).

Proiectul firmei Solvay cuprinde o investiţie de aproximativ 300-400 mil.$ pentru dezvoltarea minei şi construirea la suprafaţă a unei instalaţii, plus infrastructurile aferente, pentru a fabrica 1 mil.t/an sodă calcinată, începînd cu anul 1996. Pentru firma Slovay, care este cel mai mare producător de sodă calcinată sintetică pe baza procedeului propriu, noua acţiune din Turcia va reprezenta o importantă diversificare în domeniul sodei calcinate naturale. Depozitul din Turcia este singurul cunoscut, exploatabil la scară industrială, în afara depozitului cunoscut din Wyoming, exploatat de FMC şi alţii. Etibank are de asemenea contract cu firma Charbonnages de France (Paris)în vederea cercetării depozitului de saramură şi determinării metodei miniere care urmează să fie utilizată. Etibank a descoperit depozitul de saramură la Beypazari de aproximativ cinci ani şi a discutat cu FMC în vederea utilizării tehnologiei acestei firme, în instalaţia de sodă calcinată care urma să fie construită lîngă depozit. Însă, tehnologia FMC nu este perfectă în S.U.A. şi treptat pieţele de sodă calcinată s-au micşorat, făcînd ca proiectul firmei Etibank să fie abandonat. Situaţia s-a îmbunătăţit după un an, după ce preţul sodei calcinate s-a mărit. Etibank a invitat parteneri străini interesaţi, fiecare investitor sau producător de sodă calcinată intrînd în discuţie în legătură cu acest proiect. Etibank prevede de asemenea să înceapă producţia de sodă caustică, utilizînd ionii de sodiu de la fluxul de gaze reziduale provenite din procesul de rafinare a saramurii. Solvay menţionează că depozitele din Turcia deschid pieţele sodei calcinate. Firma Soda Sanayii (Mersin) este un alt producător de sodă calcinată din Turcia, care are o instalaţie de 360 000 t/an şi utilizează procedeul Solvay.

x x x Chemical Week, 28 aug - 4 sept. 1991, p.14
x x x Chemical Week, 2 oct. 1991, p.14

L.P.

Schimbări în structura industriei de poliolefine pe plan mondial în perioada 1990-2000.

În afară de supracapacităţi, schimbări structurale semnificative vor caracteriza industria poliolefinelor pe plan mondial.

Gradul de funcţionare al instalaţiilor va rămîne sub 90% aproape în toată perioada pînă în anul 2000. În multe ţări, polietilena de densitate joasă prezintă cele mai bune perspective din cele patru poliolefine. Această previziune pentru polietilena de densitate joasă va fi stăvilită de creşterea modestă a capacităţilor de la 14 mil. t în 1990 la 17 mil. t pînă în anul 2000 pe plan mondial. În schimb, capacitatea totală de producţie a insatalaţiilor de polietilenă de densitate joasă lineară se prevede să se tripleze pînă la sfîrşitul secolului, de la 6,7 mil. t în 1990 la aproximativ 17,5 mil.t în anul 2000 (tabelul 1).

Tabelul 1
BALANŢA CERERE / OFERTĂ (mii t)
POLIETILENĂ DE DENSITATE JOASĂ LINIARĂ

	1985	1990	1995	2000
Capacitatea	3970	6754	12549	17479
Gradul de utilizare %, în greut.[x]	84	92	83	85
Producţia de PDJL	2613	4611	7866	11659
Producţia de PDIL	720	1610	2579	3153

[x] Gradul de utilizare al capacităţilor reflectă PDI (oscilantă) produsă în instalaţiile de PDJL.

Chem Systems menţionează că piaţa de export a poliolefinelor se va schimba în această decadă. Ţările din Asia şi America Latină, care pînă în prezent nu au produs, vor pune în funcţiune capacităţi şi vor participa pe piaţa de export cu răşini şi produse prelucrate. Astfel, piaţa de export va deveni puternic competitivă. Unele ţări din Asia şi America Latină vor avea, în domeniul polimerilor, o poziţie mult mai competitivă decît regiunile dezvoltate cum ar fi Europa de vest, în timp ce Arabia Saudită şi vestul Canadei vor continua să aibă avantaj datorită costului etilenei.

În afară de construirea noilor capacităţi în ţările în curs de dezvoltare şi schimbările structurii exporturilor, o altă schimbare structurală prevăzută de Chem Systems o constituie legislaţia în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător şi restructurările regionale (de exemplu: Europa 1992; democratizarea Europei de est; privatizarea industriei petrochimice din America Latină); precum şi procesul de comerţ exterior şi perfecţionările tehnologiilor.

În timp ce restructurările regionale vor oferi unele oportunităţi pozitive, creşterea comerţului inter-regional cu produse prelucrate va duce la reducerea ritmului de creştere a cererii pe pieţele vizate. Efectele pozitive ale dezvoltării tehnologiei şi modernizările, vor constitui un alt factor care va afecta industria. Perfecţionările tehnologice nu vor avea rezultate numai în domeniul proceselor de fabricare şi prelucrare care vor duce la costuri mai scăzute pentru construcţie şi funcţionare, ci de asemenea vor facilita introducerea noilor produse şi, astfel, creşterea cererii.

x x x Hydro Process oct. 1991, p.27

L.P.

Perspectivele cererii de tehnopolimeri în America de Nord

Cererea de tehnopolimeri în Statele Unite şi Canada va creşte cu 5,7% pe an, ajungînd la aproximativ 1 mil.t în 1995. Dintre tehnopolimeri, *policarbonaţii* vor înregistra creşterea cea mai mare, de 5,8% pe an (292 mii t) pînă în 1995. Principala utilizare a policarbonaţilor va rămîne industria de construcţii. O creştere destul de mare este anticipată pe pieţe mai mici ca de exemplu produse electrice, electronice industriale şi autovehicule.

Articolele sportive, echipamentele medicale şi discurile compacte sînt de asemenea sectoare cu bune perspective pentru policarbonaţi. Cererea de nylon se prevede să crească cu 4,5% pe an (298 mii t) pînă în 1995. O intensă competiţie se va remarca şi de la alte tipuri de tehnopolimeri, într-un viitor mai îndepărtat. Însă performanţele noilor tipuri cu umpluturi şi armări unice vor mări competivitatea faţă de nylon în domenii care includ o varietate de părţi ale autovehiculelor atît în interior cît şi sub capotă.

Polifenilensulfura şi poliamidele, care vor înregistra o importantă creştere, vor rămîne încă în proporţie mică faţă de total. Cererea de polifenilensulfură va creşte cu peste 13% pe an (12,7 mii t) în 1995. Oportunităţile sînt anticipate în domeniul formării prin turnare şi acoperiri, ca de exemplu pentru articole electrice de tuz casnic, conectoare, componente de autovehicule şi suport pentru fibrele optice.

Cererea de poliamide va creşte rapid datorită pătrunderii pe pieţele industriei microelectronice şi aerospaţiale şi părţi formate prin turnare, ca de exemplu lagăre, garnituri de etanşare şi dispozitive de etanşare.

Cererea de *polisulfone* va creşte cu 8,4% pe an (10 mii t în 1995) datorită succesului acestui material în aplicaţii medicale (datorită proprietăţii acestuia de sterilizabilitate) şi datorită rezistenţei la cald în aplicaţii electronice şi pentru autovehicule.

Cererea de *fluoropolimeri* va creşte cu 7,8% pe an, pe baza creşterii utilizării în domeniul foliilor impermeabile pentru îmbrăcăminte exterioară, pentru izolarea cablurilor pline şi pentru conducte şi rezervoare.

Cererea de *poliesteri termoplastici* (fiind incluşi şi tehnopolimerii PET şi PBT), va creşte cu peste 7% pe an (126,8 mii t) în 1995. Cererea va fi mai mare în domeniul senzorilor pentru oxigen, panouri de circuite imprimate, întrerupătoare, conectoare şi alte utilizări la temperaturi înalte.

Cererea de *polifenilenoxid* va creşte cu peste 5% pe an, utilizat fiind pentru diverse dispozitive şi piese pentru autovehicule.

Cererea de *poliacetali* va fi de asemenea stimulată prin creşterea utilizării în domeniul componentelor plumbuite, mecanisme de acţionare şi alte piese mici, părţi rigide.

x x x Hydro Process, oct.1991, p.29

L.P.

Perspectivele industriei de metanol pe plan mondial

Situaţia ofertei de netanol pe plan mondial va fi la limită în următorii 3-4 ani. Statele Unite, care intenţionează să utilizeze metil-terţ-butil-eterul (MTBE) drept component în amestec cu benzina, va înregistra cererea cea mai mare de metanol pe plan mondial. După previziunile firmei ICI se presupune că dacă toate instalaţiile de metanol anunţate, vor intra în funcţiune pînă în 1995-1996, ar trebui încă aproximativ 1 mil.t/an, echivalent cu două instalaţii la scară industrială, pentru acoperirea cererii pe plan mondial.

Odată cu extinderea proiectelor de MTBE, cererea de metanol va depăşi cu uşurinţă oferta. Capacitatea de producţie va creşte în perioada 1990-1995 cu 51% în timp ce cererea va depăşi 82%. Producţia (tabelul 1) se prevede să ajungă la 7,8 mil.gal în 1995, iar gradul de utilizare al capacităţilor la 88,8%. Şi în anii din urmă, industria metanolului a menţinut un grad de utilizare al capacităţilor peste 87%. Micşorarea cererii a condus la reducerea finanţărilor pentru noi instalaţii de metanol, după ce, la începutul anilor '80 au fost construite o serie de instalaţii care au dus la o supracapacitate. În prezent, cererea de metanol este stimulată de problema protecţiei mediului înconjurător care a dus la creşterea capacităţii de MTBE utilizînd metanol ca materie primă.

Tabelul 1
PERSPECTIVELE INDUSTRIEI DE METANOL PE PLAN MONDIAL (mil. gal / an)

	1982	1985	1990	1995
Capacitatea nominală	4833	5849	7154	8846
Producţia	4332	4925	6068	7857
Gradul de utilizare a capacităţilor	89,6%	84,2%	84,8%	88,8%
Cererea	3542	4505	6274	8206
Stoc cîştig (pierdere)	790	420	(206)	(349)

Prognozele făcute au avertizat problemele potenţiale privind comerţul internaţional. Astfel, se prevede ca valul de oferte rezultate din creşterea investiţiilor în instalaţii chimice pe plan mondial, cuplate cu o slăbire a cererii, ar putea intensifica presiuni asupra preţurilor şi profitabilităţii. Această situaţie va duce la creşterea utilizării barierelor de tarife pentru restricţiile fluxului intens al comerţului, ceea ce ar putea conduce la intensificarea disputelor în ceea ce priveşte "dumping-ul" în comerţul internaţional. Unele firme recunosc provocarea pieţelor şi se încorporează într-o strategie de piaţă globală cu legi privitoare la comerţ. Este necesar ca firmele să-şi echilibreze foarte atent cîştigurile pe termen scurt prin protecţia comerţului împotriva costurilor posibile pe termen lung prin aplicarea presiunilor vamale altor ţări. Şi dezvoltarea zonelor cu comerţ liber, ca de exemplu: America de Nord, Comunitatea Europeană şi regiunea ASEAN va rezulta, în cele mai multe cazuri, în contrast cu competitorii din afara zonelor. Se sugerează exportatorilor: un sistem de control al preţurilor interne şi externe, la "poarta fabricii", să fie conştienţi de sensibilitatea locală la infracţiunile locale; să se evite diferite vînzări sau comercializări; şi să dezvolte strategii atenuate cînd riscul este justificat. Factorii critici care vor determina soarta companiilor în rapidele transformări petrecute pe plan mondial includ timpul şi metodele de management. Pentru a răspunde promt la cererile cumpărătorilor va fi necesară scurtarea timpului comercializării noului produs, cu 75%. Dezvoltarea produsului, care necesită patru ani, trebuie de acum să fie realizată într-un an şi modificările care interveneau în cursul unui an, trebuiesc realizate acum în cîteva luni. În timpul căderilor, multe firme merg pe programe de reducere a costurilor, care reduc însă, la rîndul lor, nivelul personalului. Însă, făcînd aceasta, fără corectarea deficienţelor în fluxul operaţional, se vor observa remedieri numai pe termen scurt. Sînt necesare schimbări în direcţia unor scheme participative, în care lucrătorii sînt împuterniciţi să lucreze la performanţele optime. Deoarece este dificil de a finanţa construirea unor noi instalaţii de metanol la scară industrială, pentru ca producţia să poată creşte în instalaţiile existente trebuiesc aduse unele perfecţionări. Acestea includ: modernizări ale catalizatorilor, redeschideri ale unor instalaţii vechi, perfecţionări în instalaţiile existente. Există un interes considerabil în transformarea instalaţiilor de amoniac în instalaţii de metanol, în totalitatea anului sau o parte din an.

În prezent 65% din instalaţiile de metanol pe plan mondial se bazează pe tehnologia ICI şi a fost încheiat al 50-lea contract al acestei firme cu Pequiven (Caracas) şi Ecofuel (Milano) pentru operaţiunea "Supermetanol", prevăzută în Venezuela. ICI utilizează tehnologia proprie de reformare cu abur (gas heated reformer "GHR") pe care a înglobat-o în noul procedeu (Leading Concept Methanol "LCM"). Pe baza procedeului ICI, firma PT Kaltim Methanol şi grupul Barito vor construi instalaţii de metanol. Produsul va fi expediat în Europa de vest. De asemenea, în Algeria, firma Sonatrach prevede construirea unei instalaţii în timp ce în Qatar, Humphreys Glasgow (Londra) a proiectat o nouă instalaţie pe baza procedeului ICI. Sînt prevăzute şi alte instalaţii în Iran, America Latină şi Nigeria pe baza procedeului ICI. Compania ICI comercializează aproximativ 1 mil.t/an metanol. Din această cantitate, aproximativ jumătate provine de la instalaţiile de la Billingham, iar restul din alte instalaţii, printre care din Rusia, Trinidad şi Chile. Pe baza unui contract semnat pe 15 ani prin care ICI asigură tehnologia pentru instalaţii cu o capacitate de 750 000t/an la Tomsk şi Gubakha în Rusia, această firmă cumpără ≅ 3 000 000 t / an metanol. Livrările continuă şi în condiţiile actuale din Rusia.

Compania de comerţ Soyuzagrochim (Moscova), livrează metanol. În anul 1991 au fost apreciate livrări în cantitate de 280 000 t. Firma ICI se pare că a stabilit cu Tomsk posibilitatea formării unei asociaţii care să livreze metanolul excedentar pe pieţele mondiale. Totodată s-a stabilit mărirea capacităţii de producţie la instalaţia de la Tomsk la 825 000 t/an. După aprecierile firmei ICI, preţurile metanolului se prevăd să fie stabile în anii următori.

x x x Hydro Process, oct.1991, p.27
x x x Chemical Week, 9 oct. 1991, p.20
x x x Chemical Week, 25 sept.1991, p.33

L.P.

Perspectivele cererii de benzen şi stiren pe plan mondial

În perioada 1985-1990, cererea de *benzen* pe plan mondial a crescut cu 4,9% ajungînd la aproximativ 22 mil.t. Pînă în 1995 se prevede o creştere mai mică, de 3,8%, reflectînd slăbirea actuală a economiei. În anul 1995 se prevede ca cererea de benzen să ajungă la peste 26,5 mil.t.

Prin creşterea capacităţii de producţie cu peste 6 mil.t din 1990 pînă în 1995, la aproximativ 36,7 mil.t, gradul de utilizare al capacităţilor va fi de 72%, cu 4% mai scăzut decît gradul de utilizare în industria totală, înregistrat între 1987 şi 1989. Creşterea cererii de benzen va continua să fie mare în Orientul Îndepărtat/Asia, zone în care se prevede o creştere de 5,9% pe an. Creşterea producţiei va fi în medie de 7,5% pe an, Orientul Îndepărtat intenţionînd să exporte cantităţi importante de benzen în alte regiuni, după 1993. Creşterea consumului de benzen în S.U.A. este prevăzută în medie de 3,0% pe an, în timp ce în Europa de vest va fi de aproximativ 3,4% pe an. În Europa de est se apreciază o cerere invariabilă pînă la sfîrşitul anului 1993, după acest an însă cererea va începe să crească. În America de Sud se pare că se va înregistra aceeaşi situaţie.

În ceea ce priveşte *stirenul*, gradul de utilizare al capacităţilor pe plan mondial se va micşora de la 81,3% în 1990 la 78,1% în 1995. Această situaţie nu se va datora unei cereri mai mici, deoarece aceasta se prevede să crească în medie cu 4,7% pe an în perioada menţionată. Motivul va fi supracapacitatea. Astfel se prevede o creştere a capacităţii de aproximativ 40%, de la 14,8 mil.t în 1990, la 20,7 mil.t în 1995. Din creşterea de 5,9 mil.t în perioada 1990-1995 pe plan mondial, ţările din Orientul Îndepărtat / Asia vor contribui cu 2,8 mil.t.

Cererea de stiren pe plan mondial va creşte de la 13,6 mil.t în 1990 la 17,0 mil.t în 1995. Creşterea consumului va fi cea mai mare în ţările Orientului îndepărtat/Asia, cu un ritm de 6,1% pe an. Pe de altă parte, creşterea producţiei, în aceste zone, va fi de ≅ 9% reducîndu-se astfel importul de la 1 mil.t în 1990 la ≅ 500 000 t în 1995.

În Statele Unite, atît producţia, cît şi consumul de stiren se prevăd să crească cu 3,4%. S.U.A. va rămîne un net exportator de stiren (300 000 - 400 000 t/an). În Europa de vest producţia va creşte cu 4,3% pe an, în timp ce consumul, cu 3,8% pe an, situaţie care va conduce la micşorarea importului.

x x x Hidro Process, oct.1991, p.29

L.P.

O nouă instalaţie de apă oxigenată în Europa de vest

Grupul Interox împreună cu firmele Solvay S.A. şi Laporte construiesc o nouă instalaţie pentru fabricarea apei oxigenate. Această investiţie importantă, care va asigura grupului Interox o poziţie competitivă în Europa, confirmă în acelaş timp dorinţa de a dezvolta producţia de peroxizi destinaţi industriei de hîrtie din fosta R.D.Germană şi din celelalte ţări din Europa Centrală în care sistemele socio-economice s-au liberalizat. Cu o capacitate de producţie de 50 000 t / an, noua instalaţie va beneficia de cele mai recente perfecţionări tehnologice disponibile acestui grup. Intrarea în funcţiune se prevede pentru 1994. Sediul acestei instalaţii nu este fixat încă, dar se apreciază că va fi la Bernburg (Solvay).

x x x Export News, nr.2, dec. 1991, p.1

L.P.

Prespectivele prelucrării ţiţeiului în Japonia

Industria de ţiţei din Japonia trebuie să facă faţă ritmului de creştere al cererii de produs care este mai mare decît cel prevăzut de TEA (International Energy Agency). Planul pe cinci ani al MITI prevede o creştere a consumului de peste 2% pe an, astfel încît se va înregistra o creştere de 500 000 bl/zi între 1991 şi 1994. Pînă în anul 2000 cantitatea adăugată funcţie de cerere, va fi de 500 000 pînă la 700 000 bl/zi. În comparaţie, cererea totală de ţiţei în regiunea Asia-Pacific se prevede să crească cu 3 mrd.bl/zi pînă în 1995 şi încă cu 2 mrd.bl/zi pînă în anul 2000.

Această situaţie a creşterii cererii necesită investiţii noi semnificative în capacităţile de rafinare. Odată cu anunţarea unui export de proiecte de rafinării în valoare de 2,5 - 3,0$ în Indonezia şi Malaezia, guvernul Japoniei începe să pondereze această tendinţă de instalare a rafinăriilor peste hotare. Deşi industria de rafinare din Japonia este în general foarte costisitoare şi necompetitivă, costurile marginale ale noilor produse pot fi mult mai scăzute decît cele ale noilor rafinării construite.Mai mult, continuînd politica de neconstruirea a instalaţiilor de energie nucleară în Japonia, va apare o creştere mare a cererii de ţiţei, în special de păcură. Dacă va fi rafinat mai mult ţiţei în ţară pentru a corespunde necesarului mare de păcură pentru generarea energiei, atunci vor deveni economice chiar coloanele de distilare îmbunătăţite.

Pe baza acestor considerente, guvernul a aprobat o cantitate adiţională de capacitate de rafinare de 210 000 bl/zi în iunie şi iulie 1991. Din această capacitate adiţională, 55 000 bl/zi se va produce la Nippon Petroleum Rafining, 60 000 bl/zi la Showa Shell şi o cantitate mică a fost aprobată altor companii petroliere. În toate cazurile, afară de unul, aprobările au fost date pentru modernizări sau reactivarea instalaţiilor existente. Expansiunea capacităţii adiţionale va fi permisă de MITI dacă: *1-* ţiţeiul rafinat va fi egal sau va depăşi 80% faţă de cantitatea prelucrată în anul fiscal anterior; *2-* gradul de utilizare să fie egal sau să depăşească 80% timp de trei ani după extindere. Gradul de utilizare de 80% se aplică la sistemul global al oricărei companii nu numai la o singură rafinărie. Capacităţiile adiţionale nu vor ajunge pe pieţele de export. Scopul principal este de a aproviziona piaţa internă cu produse rafinate. Pe baza previziunii de creştere a cererii de ţiţei şi pe baza capacităţilor adiţionale aprobate, rafinăriile vor putea produce suficient pentru a elimina importul de produse. Se menţionează că dacă scopul expansiunii este crearea acestui nivel de acoperire a cererii interne, va apare o creştere nouă de capacitate de 250 000 bl/zi adăugată la cele 500 000 bl/zi prevăzute pînă în 1995, gradul de utilizare va fi de ≅ 80% şi se va accepta un oarecare volum mic din import. Primul produs care va dispărea de la import va fi benzina. Noile capacităţi de distilare trebuie să includă perfecţionări pentru asigurarea randamentului dorit.

Japonia prevăzînd investiţii pentru rafinării în alte ţări, cu scopul de a aduce produsul realizat înapoi în Japonia, va trebui să reconsidere investiţiile pe bază de eficienţă şi impozite pentru un plan de marketing alternativ.

Un nou factor care apare este "pachetul" de rafinării Arabia Saudită - Japonia controlat prin societăţi mixte 50% Saudi Aramco şi 50% Nippon Oil, Nippon Mining, Arabian Oil şi Caltex. Societatea mixtă va construi două rafinării în Jubail totalizînd 300 000 bl/zi şi o rafinărie nouă în Japonia cu capacitate de 150 000 bl/zi la Kudamatsu. Costul estimat este de 4,3 mrd.$. Există mici bănuieli că Japonia va mai extinde capacităţile peste ultimele capacităţi adiţionale anunţate. Totuşi, pe termen lung, extinderea va depinde de aprecierea făcută de MITI în funcţie de cererea internă, necesarul de produs importat, dezvoltarea pe pieţele de ţiţei în zona Asia - Pacific şi stabilitatea pe pieţele internaţionale.

x x x Hydro Process, oct.1991, p.33

L.P.

O nouă piaţă în Japonia, pentru producătorii de cosmetice

În Japonia este în curs de dezvoltare o nouă piaţă pentru producătorii de cosmetice: maşini de difuzare/dispersie a esenţelor, destinate locurilor de muncă industriale şi comerciale. În acest nou domeniu deja se fac numeroase revendicări în vederea unor beneficii ale produselor lor, inclusiv cele ce pot mări productivitatea - prin creşterea eficienţei ; nivele de stress de lucru mai reduse; stimularea creativităţii; protecţia personalului operator faţă de substanţe mirositoare, toxice., etc. Analiştii de piaţă prevăd că sistemul de vînzări al esenţelor ar putea atinge, în viitorul apropiat, zeci de mrd. de yeni. În cadrul acestei noi pieţe

s-a implicat deja, în mod accentuat, Shiseido Company, care la ora actuală comercializează sisteme de difuzare a esenţelor (dezvoltate în cooperare cu Matsushita Seiko Co. Uchida Yoko Co.) la un preţ cuprins între 500 000 - 1 mil.yeni.

x x x S.Cos.Chem.Spec., SUA, 67, nr.2, 1991, p.18

M.M.

Schimburile comerciale cu medicamente şi produse farmaceutice, ale Germaniei, în perioada 1989-1990

Germania, al treilea mare producător de medicamente şi produse farmaceutice pe plan mondial, este şi un mare exportator al acestora. Astfel, deşi în anii 1989 şi 1990 ratele de creştere a importului sînt de două ori mai mari decît cele înregistrate în cazul exportului, excedentul la export creşte în 1989, faţă de anul precedent, cu 1%, iar în 1990 atinge 4478 mil. DM. În perioada 1989 -1990 schimburile comerciale ale Germaniei, cu medicamente şi produse farmaceutice, marchează o balanţă pozitivă. În timp ce exportul crescînd cu 4,7% se menţine la o valoare de peste 10 mil. DM, valoarea importului, deşi marchează o rată de creştere de 8,5%, nu depăşeşte cu mult 6 mil. DM.

În anul 1990 atît exportul cît şi importul sînt supuse unor instabilităţi. Astfel, dacă în luna martie rata exportului este de + 21,8%, în septembrie aceasta scade la 12%, în acelaş timp rata importului variază de la +38,2%, în mai, la 15%, în aprilie.

x x x Pharm.Ind., **50**, nr.4, 1991, p.353

M.M.

Îmbunătăţirea potenţialului de cercetare şi dobîndirea de noi pieţe de desfacere

Pînă în prezent firmele Sterling Drug (New York) şi Sanofi (Paris) au realizat deja trei societăţi mixte, care au drept scop îmbunătăţirea potenţialului de cercetare şi dobîndirea de noi pieţe de desfacere. Această alianţă, cu vînzări în valoare de 2,3 mrd. $./an, se va situa între primele 20 concerne farmaceutice mondiale. Anunţînd intenţia de a coopera în domeniul medicamentelor, şi în viitor, cele două firme vor pune un accent deosebit pe activitatea de cercetare - dezvoltare, în acest scop urmînd a investi peste 500 mil. $/an.

x x x Chem.Week, 148, nr.2, 1991, p.17

M.M.

Bayer preia afaceri cu uleiuri de parfumuri

Filiala Bayer-Hoarmann & Reiner (H&R), Holzminden, vrea să preia, prin întreprinderi afiliate, afacerea de mare amploare a uleiurilor de parfum de la Hercules Inc. Wilmington SUA. Conform datelor de la Bayer preluarea include o modernă instalaţie de producţie în St. Quen la Paris şi extinderea activităţii lui H & R pe piaţa franceză, prin capacităţi de producţie locale. Hercules intenţionează să se concentreze asupra producţiei de adaosuri alimentare.

Chemische Rundschau, 31 ianuar., 1992, p. 1

G.N.

Uzina de etilenă în China

Technimont SpA-Milano şi firma de engineering şi construcţii de instalaţii de la Montedison SpA (Grupul Ferruzzi) construiesc în provincia chineză Canton o uzină de etilenă cu capacitatea anuală de 130 000 t. Convenţia pentru acordarea contractului în valoare de 180 mrd. £ a fost semnat la Roma. Partenerii lui Tecnimont sînt Guangzhou Ethylene Complex, China International Petrochemical Corp. şi China National Technical Import-Export Corp. Tecnimont livrează licenţele, tehnologie, engineering-ul şi instalaţiile de producţie. Uzina de etilenă trebuie să intre în funcţiune în 1995.

xxx Chemische Rundschau, 31 ianuar. 1992, p. 1

G.N.

Un cadru clar pentru biotehnologie

Senior Adrisory Group Biotechnologie (SAGB) s-a declarat hotărît pentru condiţii-cadru, clare, în industria biotehnologică europeană. Urmare a datelor prezentate de Peter Dayle, conducătorul SAGB, trebuie ca Piaţa Comună să prezinte o concepţie clară şi de lungă durată în vederea creării unui climat favorabil investiţiilor, pentru a putea acţiona împotriva unui eventual transfer de producţie şi de locuri de muncă către ţările lumii a treia. După Dayle, directiva aprobată de consiliul de miniştri conţine elemente, care pot frîna investiţiile în industria bazată pe biotehnologie. Aceasta este valabil îndeosebi pentru eficienţa economiei agricole. SAGB reprezintă interesele a 28 de societăţi chimice şi farmaceutice, a căror cifră de afaceri se ridică la 305 mrd. $.

xxx Chemische Rundschau 31 ianuar, 1992, p. 1

G.N.

Bani pentru cercetare. Cooperare cu Piaţa Comună

Piaţa Comună a pus, în cadrul unui contract de cooperare, suma de 4 mil. D.M. la dispoziţia ţărilor lumii a treia, ţări care deja au încheiat cu comunitatea o convenţie cadru, în domeniul cercetării ştiinţifice şi tehnice. Cooperarea şi mijloacele de promovare se concentrează pe cinci acţiuni din domeniul biotehnologiei. Acţiunile prevăzute privesc: biomasa primară a mării, Mykorrhize VA, culturi în vitro pentru igiena sorturilor şi înmulţirea plantelor de grădinărie, metode pentru recunoaşterea timpurie şi identificarea bolilor vegetale precum şi elaborare de vaccinuri. Fiecare acţiune este susţinută cu 800 000 D.M. de către comunitate şi cu 68 000 D.M. de fiecare stat al pieţii comune. La proiectul de cercetare şi-au anunţat participarea ca terţe ţări: Australia, Finlanda, Suedia, Elveţia şi Turcia.

xxx Chemische Rundschau, 31 ianuar. 1992, p.2

G.N.

Creşterea cifrei de afaceri la Schering în anul 1991. Cifra de afaceri a comerţului a crescut cu 10%

În anul 1991 cifra de afaceri a concernului Schering AG Berlin Bergkamen a depăşit valoarea de 6 mrd. D.M. Cifra de afaceri - excluzînd grupa Dramolt, care a fost înstrăinată la începutul anului 1991, a fost în anul 1991 mai mare de 10%. Incluzînd şi grupa Dramolt cifra de afaceri a crescut de la 5,923 mrd. D.M. la 6,360 mrd. D.M., respectiv cu peste 7%. Pe piaţa internă cifra de afaceri a fost de 1,281 mrd. D.M., cu o creştere de 6%, iar pe pieţele externe de 5,079 mrd. D.M., cu o creştere de 8%. Principala creştere de 15% s-a realizat în producţia farmaceutică, care a atins 3,589 mrd. D.M. (52,9%), urmată de producţia de pesticide cu o creştere de 8%, reprezentînd 1,542 mrd. D.M. Din contră producţia chimicalelor industriale a înregistrat un regres de 1%, la o producţie de 454 mil. D.M.

xxx Chemische Rundschau, 14 februar, 1992, p. 7

G.N.

Cooperare în domeniul maselor plastice

Institutul Battelle din Frankfurt şi întreprinderea belgiană Tubize Plastics, filială a lui Ronne Poulenc, au încheiat un contract de cooperare. Prin acesta Tubize Plastics obţine drepturi exclusive de producţie şi vînzare în Europa pentru "Bioceta", care este o masă plastică microbian degradabilă realizată pe bază de acetat de celuloză şi care poate fi compoundată cu anumiţi plastifianţi biologic activi, precum şi cu alţi aditivi. Domeniul de utilizare al acestei mase plastice este cel al fabricării foliilor.

xxx Chemische Rundschau, 31 ianuar. 1992, p.5

G.N.

Rezultatele cercetărilor realizate în vederea reducerii poluării în S.U.A. Trei mari companii de autovehicule şi 14 companii de prelucrare ţiţei au elaborat primele puncte din cadrul programului de cercetare pentru îmbunătăţirea calităţii aerului, poluat de autovehicule, şi au anunţat aprobarea fondului în valoare de 25 mil. $ pentru cea de a doua fază (pentru prima fază fondul fiind de 15 mil. $). Mai întîi, programul ia în considerare autovehiculele şi combustibilul utilizat de acestea, ca un sistem.

Programul are trei puncte principale:

1. Adăugînd compuşi oxigenaţi se reduce cantitatea de emisii de eşapament (hidrocarburi şi monoxid de carbon);
2. Schimbînd proporţia olefinelor nu se produce un impact în emisiile de eşapament ale autovehiculului;
3. Reducînd procentul produselor aromatice şi/sau limitele de fierbere ale benzinei (referitor la T90) pot, fiecare, să reducă sau să mărească cantitatea emisiilor de eşapament, în funcţie de tipul autivehiculului.

Rezultatele prezentate se bazează numai pe emisii de eşapament, nu includ emisiile prin evaporare. De asemenea, nu includ toate tipurile de benzină folosite şi nici rezultatele cu combustibil în amestec cu metanol. Testele au fost efectuate în laboratoarele de certificare ale firmelor General Motors şi Ford, în Midrigen. Autovehiculele testate includ 20 automobile model 1989 şi autocamioane de tracţiune uşoară, 14 autovehicule model 1983-1985 şi 19 vehicule prototipuri cu combustibil flexibil şi variabil (FFV şi VFV) care pot funcţiona cu o gamă de combustibili de la benzina convenţională la M85 (amestec 85% metanol şi 15% benzină). Benzinele reformulate testate, includ 16 combustibili, în care se variază cantitatea de produse aromatice, olefine şi concentraţia de MTBE şi combustibili cu diferite puncte de fierbere. Testările iniţiale au demonstrat că schimbarea compoziţiei benzinei poate duce la un impact favorabil în ceea ce priveşte emisiile de eşapament, însă acest impact nu este acelaşi la toate tipurile de autovehicule.

Datele au arătat următoarele:

1. Scăzînd cantitatea de produse aromatice în combustibilul testat de la 45% la 20% se reduce cu 6% cantitatea de hidrocarburi evacuate pentru modelele actuale de autovehicule, dar creşte procentul de hidrocarburi la 10% în cazul autovehiculelor vechi. Conţinutul de produse aromatice în benzina comercializată în prezent este de ≅ 32%.
2. Amestecînd 15% MTBE cu 85% benzină, se reduce cantitatea de hidrocarburi evacuată, cu 5% pentru autovehiculele actuale şi cu 7% pentru tipurile vechi.
3. Reducînd nivelul de olefine în benzină de la 20% la 5%, creşte procentul de hidrocarburi evacuate cu 6% pentru toate tipurile de autovehicule. În prezent, nivelul de olefine în benzină este de 12%;
4. Reducînd punctul de fierbere (T90) de la 360°F la 280°F se reduc emisiile de hidrocarburi, cu 22% la autovehiculele actuale şi se reduc puţin sau nu are nici un efect asupra autovehiculelor vechi. Media actuală în industrie este 335°F.
5. Eliminînd produsele aromatice şi adăugînd MTBE, scade nivelul de monoxid de carbon pentru toate tipurile de autovehicule; reducînd olefinele, nu se observă nici un efect asupra monixidului de carbon; reducînd punctul de firbere al combustibilului (T90) nu apare nici un efect asupra actualelor autovehicule dar creşte procentul de monoxid de carbon în cazul autovehiculelor vechi.
6. Emisiile de NO_x sînt micşorate prin reducerea procentului de olefine însă cresc uşor prin reducerea T90 pentru toate autovechiculele. Toate celelalte modificări ale combustibilului, au efect neînsemnat asupra NO_x, cu excepţia reducerii procentului de aromatice care micşorează procentul emisiilor de NO_x în autovehiculele vechi. Studiile sînt în progres cu şapte tipuri de benzine reformulate care variază din punct de vedere al volatilităţii combustibilului şi al conţinutului de produs oxigenat, (fiind incluse ETBE şi etanol), cu doi combustibili care au conţinut înalt sau scăzut de sulf şi cu doi combustibili în amestec cu metanol. Toată benzina testată a fost amestecată, utilizînd un flux de hidrocarburi din rafinării şi cînd este utilizată, se adaugă produsele oxigenate (ex. MTBE). Emisiile rezultate de la toate aceste teste vor fi luate în consideraţie în programele privind calitatea aerului pentru Los Angeles, New York şi Dallas-Fort Worth, pentru estimarea impactului acestora asupra aerului curat. Rezultatele testelor vor fi utilizate în studii economice pentru evaluarea eficienţei costului opţiunilor diferite.

A doua fază a programului (1991-1993) va determina costul total al efortului de cercetare la 40 mil. $. Aspecte cheie includ:

- Examinînd efectele asupra emisiilor autovehiculelor, utilizînd cele mai bune benzine reformulate şi metanol drept combustibil.
- Utilizînd autovehicule prototipuri ale producţiei din 1993 pentru a vedea cum pot fi acestea recalibrate pentru a avea avantaje folosind benzine reformulate.
- Examinînd emisiile de la autovehiculele care vor funcţiona cu metanol şi gaze naturale comprimate.
- Dezvoltînd metode pentru probe potenţiale de aer toxic la concentraţii foarte scăzute, de la autovehicule şi determinînd în ce fel compoziţia combustibilului afectează aceste emisii.
- Examinarea impactului autovehiculelor şi combustibililor pentru determinarea căilor mai eficiente şi mai sigure, în vederea reducerii emisiilor, pe plan mondial, pentru îmbunătăţirea calităţii aerului.

x x x Hydr. Process., **70**, nr.2, febr. 1991, p.21

L.P.

Aditivi pentru lubrifianţi. Pentru ca lubrifianţii pentru motoare să corespundă cerinţelor care se formulează în prezent este necesară o aditivare corespunzătoare. Principalele tipuri de aditivi destinate uleiurilor pentru motoare sînt: detergenţii, agenţii de dispersie, inhibitorii de oxidare, aditivii destinaţi reducerii uzurii, adaosurile pentru combaterea ruginei, dezactivatorii pe bază de compuşi metalici, aditivii care influenţează viscozitatea, decongelanţii, agenţii de îmbunătăţire a aderenţei, agenţii de diminuare a frecării, dezemulgatorii, antispumanţii şi coloranţii. Primii aditivi destinaţi combaterii uzurii la solicitări termice şi la contactul cu aerul au fost produşi şi folosiţi pentru uleiuri, în urmă cu 60 de ani. În prezent, cantitatea de aditivi din uleiurile pentru motoare este de aproximativ 20%. În primul rînd, s-au adăugat aditivi pentru combaterea uzurii, decongelanţii şi aditivii destinaţi combaterii formării ruginei. Apoi s-au produs detergenţi pe bază de compuşi metalici care formează cenuşă. Datorită faptului că era necesară o modificare cît mai mică a vîscozităţii, în domenii cît mai largi de temperatură, s-au introdus în uleiuri, aditivi care să influenţeze indicele de vîscozitate. Mai tîrziu s-a pus problema arderii cu formarea de reziduuri, în cantităţi cît mai mici. Din acest motiv s-a trecut la folosirea agenţilor de dispersie. Un mare progres l-a constituit fabricarea, în jurul anului 1950 a uleiurilor HD (High Duty). Aceste uleiuri necesitau însă o cantitate mare de detergenţi (dispersanţi) dar şi aditivi destinaţi diminuării uzurii mecanice, datorită faptului că turaţiile mari ale motorului, duceau la o solicitare mecanică accentuată a suprafeţelor de contact ale părţilor active ale ventilelor, puncte în care nu este posibilă o ungere hidrodinamică permanentă. În prezent, cu ajutorul pachetelor de aditivi se asigură cantitatea de detergent şi de agent de dispersie necesare şi o diminuare la acestea precum şi alte proprietăţi. Uleiurile cu mai multe întrebuinţări, pentru motoare, sînt formate în prezent din următoarele componente: ulei de bază, aditiv pentru influenţarea indicelui de viscozitate şi pachetul de aditivi. Uleiul de bază, poate să aibă deja în componenţa sa, un anticongelant (polimetacrilat). Acesta modifică punctul de congelare al uleiului mineral pe bază de parafine, de la aproximativ -9 – -30°C. Mai poate să conţină şi componente neconvenţionale (ex. produse de la hidrocracare / termocracare) şi/sau hidrocarburi obţinute prin sinteză (esteri, polialfa-olefine) sau să fie produs integral din astfel de

componente. În articol sînt descrise tipurile de aditivi, făcîndu-se referire şi la metodele de testare precum şi la specificaţii valabile pentru aditivi şi uleiuri. În ceea ce priveşte producerea de uleiuri pentru motoare, trebuie să se acorde o atenţie deosebită protecţiei mediului. Un rol important, în acest sens, îi revine industriei producătoare de aditivi. Trebuie să se ţină seama atît de normele generale cît şi de cele speciale. În toate ţările există norme referitoare la gradul de nocivitate al acestor produse. De aceea, producătorii trebuie să efectueze teste legate de aditivi, să înregistreze şi să supună spre aprobare noile produse, înainte ca acestea să fie introduse pe piaţă. În anii următori se prevede diminuarea emisiilor provenite de la motoarele diesel. În acest caz aditivii au un rol important. Se vor lua măsuri legate de construcţia motoarelor astfel încît să se diminueze emisiile. Acest lucru va duce însă la formarea de cantităţi mai mari de negru de fum în ulei, aceasta implicînd aditivi îmbunătăţiţi. Va fi necesar să se facă faţă unei cantităţi mai mari de reziduuri rezultate din ardere. Uleiurile urmează să conţină o cantitate mai mică de cenuşă sulfatată, iar intervalele la care se va schimba uleiul vor fi mai lungi. Se prevede punerea la punct a unor metode de tratare a uleiurilor pe cale biologică aşa cum se procedează în prezent cu uleiurile pentru motoarele fierăstraielor circulare, ale maşinilor de tuns iarba şi ale bărcilor. Deci, se poate afirma că pe măsură ce se va dezvolta industria producătoare de autovehicule, vor creşte şi pretenţiile legate de aditivi, în special în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător. Aditivii vor avea şi rol de catalizatori. Este necesară reducerea cantităţii de halogeni din aditivi, datorită faptului că aceştia reprezintă o sursă de PCB (dioxină). Aceasta implică creşterea capacităţilor de dispersare a reziduurilor rezultate din ardere prin intermediul aditivilor. Este necesar să se pună la punct noi tipuri de aditivi pentru lubrifianţi utilizaţi la motoarele în doi timpi. Pentru a se dezvolta un nou tip de ulei pentru motor, cu mai multe întrebuinţări, API-SG/CE, care să îndeplinească toate condiţiile amintite mai sus, costul se ridica în 1989 la 11,8 mil. şilingi sau 1,8 mil . DM faţă de 1 mil. şilingi sau 143600 DM în 1970. Deci costurile sînt mari în special datorită cheltuielilor din industria aditivilor şi ale testelor pentru motoare. Se estimează că nivelul acestor costuri va creşte în continuare.

x x x Erdöl Erdgase Kohle, nr. 10, 1991, p.417

L.P.

Un nou procedeu de obţinere a ceramicelor. Firma BASF (Ludwigshafen) a pus la punct un nou procedeu de obţinere a ceramicelor care rezolvă unele din problemele inerente ale procedeelor tradiţionale. Producerea convenţională a ceramicelor de performanţă înaltă, pentru aplicaţii în construcţie, cuprinde de obicei un proces lung care adesea duce la produse inferioare (cu defecte). Polimerii de legătură, necesari pentru fabricarea produselor ceramice, trebuie să fie îndepărtaţi la sfîrşitul procesului de producţie, o treaptă dificilă necesitînd o temperatură de peste 500°C. Procedeul BASF se bazează pe un nou liant care poate fi degradat utilizînd un catalizator gazos. Firma menţionează că noul procedeu poate mări rata producţiei de 100 ori fără să se piardă calitatea. Tehnologia, pusă la punct în laboratoarele firmei, este în plus mai puţin costisitoare decît procedeele tradiţionale de obţinere a ceramicelor, menţionează BASF.

Chemical Week, 2 oct. 1991, p. 40

L.P.

Studiul coproducţiei – energie electrică / NH_3 –. Rezultatele preliminare ale procedeului pe bază de gazeificarea cărbunelui pentru coproducerea amoniacului şi energiei electrice, în prezent în studiu la Tennesse Valley Authority (TVA) la Centrul naţional de cercetări în domeniul îngrăşămintelor şi al mediului înconjurător, sînt foarte bune. Interesul pentru această metodă se datorează capacităţii sale de a varia producţia de energie în funcţie de cerere, atîta timp cît corespunde necesarului anticipat pentru aprovizionarea capacităţilor de NH_3 în S.U.A. în următorii 5-10 ani. Schema TVA presupune realizarea a 150 megawatt energie electrică generată din gazul de combustie în coproducţie cu: instalaţia de amoniac cu o capacitate de 600 t/zi, alimentată cu gaz de sinteză; o instalaţie de uree cu o capacitate de 1000 t/zi şi o instalaţie cu capacitate de 300 t/zi acid sulfuric, care recuperează sulful de la instalaţia de gazeificare a cărbunelui.

Chemical Week, 2 oct. 1991, p.40

L.P.

Oprirea din funcţiune a unei instalaţii de toluendiizocianat în Coreea de Sud. Firma Oriental Chemical Industry a oprit din funcţiune noua sa instalaţie de toluendiizocianat (TDI) din Kunsan, Coreea de Sud, în urma scăpării în atmosferă a unei cantităţi necunoscute de toluendiamină (TDA). S-a afirmat că motivul ar fi temperatura excesiv de înaltă în procesul de producţie care a dus la scurgerea TDA din instalaţie în loc să meargă la sistemul de tratare a reziduurilor. Firma Oriental Chemical intenţionează să redeschidă instalaţia. Firma Allied Signal (Morristwn, JJ), are un contract pentru furnizarea unei tehnologii noi pentru instalaţia de 25 000 t/an TDI, care va intra în funcţiune la începutul anului 1992. Testele realizate de oficialităţile locale au demonstrat că culturile aflate la 1 km de instalaţia firmei Oriental, au fost contaminate.

Chemical Week, 2 oct. 1991, p.14

L.P.

Un nou agent activ de suprafaţă. Firma Air Products & Chemicals (Allentown, P.A.) a pus la punct o pereche de noi agenţi activi de suprafaţă siliconici pentru rigidizarea spumei poliuretanice utilizînd agenţii spumanţi hidroclorofluorocarbon (HCFC) şi HCFC/apă. Astfel de spume au valoarea izolaţiei termice îmbunătăţită faţă de cea a spumelor produse utilizînd drept agenţi de spumare CFC. Firma Air Products menţionează că noii agenţi activi de suprafaţă produc spume cu celule mai fine, cu izolaţie termică îmbunătăţită faţă de agenţii activi de suprafaţă convenţionali.

Chemical Week, 9 oct. 1991, p.31

L.P.

Procedeu alternativ pentru producerea izobutilenei utilizată în fabricarea MTBE. Firma Badger (Cambrige, MA) şi Linde (München) au pus la punct un procedeu alternativ pentru producerea izobutilenei utilizată în fabricarea metil-terţ-butil-eterului (MTBE). Tehnologia se bazează pe procedeul de piroliză Linde pentru transformarea izbutanului în izobutilenă prin procedeul MOG (olefins-to-gasoline) al firmei Mobil, care concentrează fluxul diluat de subprodus olefinic de la treapta de piroliză, la benzină cu cifră octanică mare. Instalaţiile de piroliză şi MOG pot fi fiecare integrate cu instalaţii de izomerizare a butanului sau cu cea de MTBE (în aval). Firma Badger a brevetat împreună cu Linde procedeul de piroliză a izobutanului. Procedeul MOG este brevetat de Badger printr-un acord exclusiv cu Mobil Oil. Prin prevederea instalaţiei de izobutilenă adiţională în interiorul rafinăriei, tehnologia combinată este considerată ca o alternativă în vederea construirii instalaţiilor de dehidrogenare catalitică a izobutanului, la scară industrială.

Chemical Week, 28 aug.-4 sept.1991, p.41

L.P.

Poliazometinele aromatice o clasă cu bune perspective de polimeri optici. Poliazometinele aromatice (o clasă promiţătoare de polimeri optici), a căror dezvoltare a fost întîrziată datorită dificultăţilor în prelucrare, pot fi deja produse la scară industrială ca rezultat al unei noi metode puse la punct de specialişti ai Universităţii din Rochester (New York). Tehnologia Rochester denumită "complexare - solubilizare indirectă şi prelucrare -" adaugă un solid, de exemplu clorură de galiu, la polimer, formînd o inserţie (wedge) care ajută dizolvarea polimerului în solvenţi obişnuiţi. Chimiştii de la Universitatea Rochester cercetează în continuare diverse alte tipuri de polimeri.

Chemical Week, 28 aug. - 4 sept. 1991, p.41

L.P.

Compozite cu matrice ceramică. În prezent vînzările de compozite cu matrice metalică şi ceramică sînt mici dar se prevăd să crească la 364 mil.$/an pînă în 1995 prin utilizarea compozitelor cu matrice ceramică (CMS) care singure vor însuma 283,1 mil.$/an. CMS - oxizii, vor ajunge la ≅ 196,7 mil.$ faţă de 86,4 mil.$ în 1990. Materialele CMS pe bază de silicat vor înregistra de asemenea o creştere a vînzărilor de la 23,9 mil.$ în 1990 la 32,4 mil.$ pînă în 1995.

Chemical Week, 21 aug.1991, p.68

L.P.

Utilizarea ultrasunetelor pentru tratarea reziduurilor. Cercetătorii de la SRI International (Menlo Park CA) au anunţat utilizarea ultrasunetelor şi a catalizatorilor convenţionali, ca de exemplu dioxid de titan, pentru a demonstra creşterea semnificativă a descompunerii fotocatalitice a compuşilor organici halogenaţi. SRI consideră această tehnologie ca o posibilitate potenţială în distrugerea unor produse organice din fluxul de reziduuri industriale şi din apele contaminate ca şi în tratarea apelor reziduale. Cercetătorii de la SRI utilizează pentru aceste ape ultrasunete cu energie înaltă producînd cavităţi (goluri) microscopice la presiuni şi temperaturi mari, condiţii în care reacţiile au o viteză deosebit de mare.

Chemical Week, 18 sept.1991, p.19

L.P.

Polimeri utilizaţi drept componenţi inerţi în pesticide. Firma International Speciality Products (Wayne, NJ), fostă GAF Chemicals a primit aprobarea de la Environmental Protection Agency pentru o instalaţie de polimeri şi copolimeri care sînt utilizaţi drept componenţi în produsele chimice utilizate în agricultură. Produsele, care vor fi folosite ca antifloculanţi, dezintegranţi şi adezivi, sînt polimeri pe bază de vinilpirolidonă cu olefine grefate care contrubuie cu proprietăţi diferite hidrofobe şi de solubilitate, în funcţie de greutatea moleculară a grupei alchil.

Chemical Week, 18 sept.1991, p.19

L.P.

Instalaţie de cogenerare utilizînd abur din căldura reziduală. Firma Tosco (Stamford, CT) a detaliat planul pentru construirea unei instalaţii de cogenerare în cadrul complexului său de îngrăşăminte (Seminole Fertilizer) din Bartow, Florida. Instalaţia de cogenerare va include un generator cu turbină de abur de 41 megawatt, utilizînd aburul din căldura reziduală de la trei instalaţii de acid sulfuric din cadrul complexului. Tosco are în plan încheierea proiectului în octombrie 1992.

Chemical Week, 18 sept.1991, p.19

L.P.

Noutăţi în domeniul ceramicelor. Cercetătorii de la Universitatea din Illinois (Urbana-Champaign) au anunţat realizarea compozitelor care conţin polimeri umeziţi la nivel molecular cu ceramici sintetice. Deşi utilizarea macromoleculelor organice în compozite nu este nouă, în materialele de la Illinois denumite - organoceramici - polimerii sînt dispersaţi la nivel molecular în fazele cristaline anorganice, formînd o parte integrantă în structura anorganică. Organoceramicele sînt produse prin precipitarea la temperatură joasă a cristalelor anorganice din soluţiile de polimer apos. Materialul sintetizat include cristale de aluminat de calciu stratificate în jurul alcoolului polivinilic. Cercetătorii menţionează că noul material poate avea diverse utilizări, incluzînd folosirea drept compozite cu rezistenţă înaltă, cu rezistenţă la rupere a polimerilor. Cercetarea a fost dată ca temă de către firma Samuel Stupp şi a fost descrisă la un meeting naţional în New York, al American Chemical Society (ACS). De asemenea, la acelaş meeting, cercetătorii de la Cornell University (Ithaca, NY), au anunţat o nouă metodă pentru utilizarea metacrilaţilor în vederea obţinerii sticlei şi ceramicelor anorganice. În procesul de sinteză, polimerii asigură matricea pentru elementele anorganice şi produsele organice sînt apoi tratate termic, rezultînd, în final, o sticlă necristalină sau o ceramică cristalină. Aceasta se datorează structurii reticulare a polimerilor într-o reţea tridimensională exact înainte de încălzire. Cercetătorii de la Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, TN) utilizează o membrană din ceramică produsă din alumină pentru separarea hidrogenului gazos din gaz de sinteză la temperaturi mai mari de 500 F. Rezultatul poate conduce la un proces de separare la temperatură înaltă, care poate elimina necesitatea răcirii gazului de sinteză la aproximativ 100 F. Membranele organice convenţionale, nu pot rezista la temperaturi înalte. Membranele ceramice pot face sistemul de gazeificare a cărbunelui mai economic, deoarece gazul de sinteză poate fi păstrat la temperaturi înalte şi este condus direct de la procesul de separare la combustie.

Chemical Week, 11 sept.1991, p.19

L.P.

Un nou pesticid. Rohm and Hass (Philadelphia) a semnat un contract de vînzare a patentului şi a altor drepturi legate de aceasta, pentru un nou insecticid, unităţii de carcetare Shell, aparţinînd grupului Royal Dutch/Shell. Acest insecticid aficid a fost descoperit de Rohm and Hass care menţionează că produsul este eficient împotriva multor afide - din unele culturi, ca de exemplu, sfeclă de zahăr, cartofi şi bumbac. Rohm and Hass va menţine licenţa exclusivă de înregistrare şi vînzare a produsului în Statele Unite, însă Shell va fabrica produsul şi îl va comercializa în afara Statelor Unite. Astfel, firma Shell prevede să vîndă produsul în Europa înainte de 1994.

Chemical Week, 11 sept. 1991, p.19

L.P.

Distrugerea hidrogenului sulfurat din gazele reziduale. Cercetătorii de la U.S.Department of Energy' s Argonne National Laboratory Argonne, Il) au dezvoltat un sistem care utilizează tehnologia cu microvalve pentru distrugerea hidrogenului sulfurat din gazele reziduale de la rafinăriile de ţiţei. Se menţionează că prin această metodă se produce hidrogen, care poate fi utilizat drept un reactiv valoros în operaţiile din rafinării, sau în domeniul combustibilului, ca şi cel al sulfului. Acest procedeu poate fi mai economic decît procedeul Claus convenţional, care descompune gazele reziduale în dioxid de sulf, apă şi căldură recuperabilă. În teste, sistemul cu microvalve poate transforma peste 98% H_2S în hidrogen şi sulf. Firma Argonne, de asemenea, are în plan utilizarea procedeului cu microvalve pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat din fluxul de gaze naturale.

Chemical Week, 11 sept. 1991, p. 21

L.P.

Procedeu de producere a spumei microcelulare. Firma Permacharge (Albuquerque, NM) a semnat un contract de cooperare în fază de cercetare, cu firma Albuquerque - Sandia National Laboratoires, pentru producerea spumei micromoleculare în vederea fabricării acesteia la scară industrială. Procedeul a fost brevetat în 1990 şi firma Permacharge a primit de la National Science Foundation să dezvolte spumele polipropilenice în vederea utilizării acestora pentru filtrare de aer şi lichid. Produsele vor fi utilizate în sistemele de purificare prin filtrare a aerului din încăperi şi totodată pentru bateriile de automobile.

Chemical Week, 9 oct. 1991, p.31

L.P.

Utilizarea catalizatorilor pentru distrugerea hidrocarburilor halogenate din instalaţiile de acid tereftalic. În secţia de catalizatori industriali a firmei Allied Signal (Tulsa, OK) a fost pusă la punct tehnologia de obţinere a unui catalizator care distruge hidrocarburile clorurate Catalizatorul va fi utilizat într-o instalaţie de acid tereftalic purificat cu o capacitate de 285 000 t/an a firmei Tuntex Petrochemicals la Tainan, Taiwan. În cadrul sistemului de control al aerului, al CSM Environmental Systems, se vor cheltui iniţial peste 1,7 mil.$ şi se va utiliza catalizatorul de distrugere a hidrocarburilor clorurate, al firmei Allied Signal pentru prelucrarea compuşilor organici volatili şi a monoxidului de carbon în prezenţa halogenilor. CSM are drepturi exclusive pe plan mondial, să

ofere tehnologia, producătorilor de acid tereftalic.

Chemical Week, 9 oct. 1991, p.31

L.P.

Tratarea reziduurilor toxice din apele subterane. A fost pusă la punct o nouă tehnică de tratare a reziduurilor toxice utilizînd ultrasunete pentru grăbirea descompunerii fotocatalitice a principalelor clase de poluanţi industriali. Utilizarea ultrasunetelor va mări viteza şi eficienţa procesului în care PCB, pesticidele, solvenţii şi alte produse organice halogenate, care contaminează apa, sînt distruse printr-o reacţie de iniţiere în lanţul cu radiaţii ultraviolete şi cu un catalizator chimic convenţional, ca de exemplu dioxidul de titan. În experienţele de laborator, poluanţii sînt degradaţi în apă şi dioxid de carbon, de cinci ori mai rapid în noul procedeu sonochimic. Deoarece procedeul de fotodegradare are loc la temperaturi şi presiuni normale şi fără să fie necesare produse chimice specializate, acesta este semnificativ mai avantajos faţă de metodele de incinerare, filtrare pe cărbune şi altele.

Hydro. Process. oct. 1991, p.129

L.P.

Un nou record în domeniul celulelor solare. Specialiştii de la Universitatea din Stuttgart au pus la punct un nou tip de celulă solară. Stratul fotovoltaic al acestei celule este constituit din cupru-seleniură de indiu ($CuInSe_2$), avînd o grosime de numai 2-3 micrometri. Astfel se foloseşte de o sută de ori mai puţin material semiconductor decît în celulele de siliciu. La acesta se adaugă un strat de acoperire din oxid de zinc şi un strat intermediar foarte subţire de sulfat de cadmiu. Elementul purtător este alcătuit din sticlă obişnuită, pentru geamuri, astfel incît: grosimea totală a elementului este de trei milimetri. Şeful de proiect al acestui nou tip de celulă solară declară că datorită capacităţii stratului de semiconductor, de a absorbi lumina, există posibilitatea de a se face economie de material.

Elementele de cupru, indiu şi seleniu sînt disponibile pe plan mondial şi se pot obţine la preţuri relativ mici. Aceste celule au avantajul că se pot fabrica prin metode simple, obişnuite în industria sticlei. După cum afirmă unul dintre specialiştii care au pus la punct acest nou tip de celulă, este posibil ca peste trei ani aceste celule solare să fie produse la scara industrială. Pentru a se realiza acest lucru sînt necesare investiţii de aproximativ 30 mil DM.

Chemische Rundschau, nr. 10, 1992, p. 1

R.S.

Acizi de gaze reziduale. O instalaţie destinată obţinerii de acid sulfuric prin dublă cataliză, construită de Lurgi CHemie Metalurgie Industriebau Gnbtt a fost dată în folosinţă şi predată firmei Norddeutsche Affinerie AG (NA), Hamburg.

Construirea acestei instalaţii a durat 141 luni. În această instalaţie se prelucrează gazele reziduale rezultate din obţinerea cuprului, acestea fiind transformate în acid sulfuric pur, concentrat. Gazele reziduale provin din cuptorul de topire cu admisie de gaze, din convertizor şi din cuptorul electric, foarte avantajos, pentru că nu afectează mediul înconjurător. Capacitatea celui de-al treilea tronson al instalaţiei este de 918 t acid sulfuric/zi; acidul sulfuric obţinut prezintă o concentraţie de 96%.

Chemische Rundschau, Nr. 10, 1992, p. 6

R.S.

Un nou proiect în domeniul sitelor moleculare. Specialiştii Universităţii din Stuttgart vor efectua o cercetare privind agenţii de absorbţie pe bază de zeoliţi. Această cercetare îşi propune două scopuri: purificarea aerului rezidual încărcat cu solvenţi, cu extragerea solvenţilor şi separarea izomerilor în amestec, izomeri cu puncte de fierbere apropiate.

Firma Volkswagen a pus la dispoziţie pentru acest proiect, pentru a cărui punere la punct este necesară o perioadă de 4 ani şi 2,6 mil DM.

Chemische Rundschau, nr. 10, 1992, p. 1

R.S.

Energie din biomasa ("Energie din cîmp"). Faptul că s-ar putea folosi drept carburant plante proaspete în locul ţiţeiului şi cărbunelui pentru termocentrale, li se pare multora o utopie, dar pentru oamenii de ştiinţă aceasta este o soluţie pentru rezolvarea problemei legată de climă. După cum arată, în cadrul sesiunii organizată de firma Hoechst A. G., un profesor de la Facultatea din Kassel, biomasa este singura alternativă serioasă la carburanţii fosili. Dacă preţul unui litru de păcură este de 50 pfeningi, biomasa poate constitui o alternativă, fără a fi necesare subvenţii din partea statului. S-a afirmat, de asemenea, că dacă 5 mil ha s-ar folosi pentru biomasa, în anul 1993 s-ar economisi circa 30% din totalul resurselor de carburanţi fosili. Pe baza testelor experimentale s-au obţinut 20-40 t/ha biomasă. Această cantitate ar corespunde cu 9 250 pînă la 18 500 l păcură.

Chemische Rundschau, nr. 8, 1992, p. 2

R.S.

Poluarea mediului înconjurător. În următorii 5 ani Ministerul pentru Cercetare şi Tehnologie din Germania va investi 50 mil DM pentru programul "Biotechnologie 2000". Aceste program implică cercetare şi dezvoltare în domeniul tehnologiei mediului.

Unul din scopurile propuse îl reprezintă punerea la punct a unor materii prime, care se pot descompune biologic, pentru a nu se putea forma reziduuri. Procesul de conservare a substanţelor organice trebuie ghidat astfel încît reziduurile organice să poată fi folosite în diverse scopuri. Este necesar ca în viitor să fie puse la punct noi procedee microbiene, prin intermediul cărora să se poată efectua purificarea solurilor şi epurarea apelor reziduale. Este necesar ca metodele de testare microbiologice să fie perfecţionate. Nu este suficient să se aplice metodele existente în acest domeniu. Este necesară şi activitatea de consulting.

Prin colaborări între firme şi centre de cercetare există avantajul de a se uni resursele existente la fiecare dintre parteneri; există posibilitatea transferului de tehnologii, există posibilitatea obţinerii de efecte sinergetice, există posibilitatea ca partenerii să nu mai fie în concurenţă, unul faţă de celălalt.

Ministerul pentru Cercetare şi Tehnologie din Germania are în vedere colaborarea în domeniul tehnologiei mediului înconjurător cu organizaţii şi instituţii americane. Se prevede conlucrarea în domeniul cercetării şi dezvoltării. Astfel se poate acumula reciproc experienţa.

Chemische Rundschau, nr. 8, 1992, p. 8

R.S.

Instalaţie - pilot pentru metanol. Firma petrolieră australiană BHP Petroleum a obţinut aprobarea pentru construirea unei instalaţii - pilot, destinată obţinerii de metanol. Această instalaţie-pilot urmează să fie construită la vest de Melbourne şi să dispună de o capacitate de 60 000 tone anual. Investiţiile se ridică la 68 mil $ australieni (aproximativ 81 mil DM). Metanolul urmează să fie obţinut din gaze naturale, în prezent Australia se aprovizionează cu metanol din Noua Zeelandă. Din Noua Zeelandă, Australia importă 90% din necesarul de metanol. Specialiştii firmei BHP apreciază că nivelul consumului de metanol va creşte de la 50 000 la 123 000 t/an.

Chemische Rundschau, nr. 8, 1992, p. 16

R.S.

CHIMIE FIZICĂ

Aplicarea ciclodextrinei şi a derivaţilor săi în cromatografia lichid-lichid şi gaz cromatografie

În principal, aplicarea analitică a ciclodextrinei cuprinde: utilizarea ca fază mobilă sau ca fază staţionară în cromatografia lichid-lichid, (cromatografia în fază lichidă de înaltă performanţă), fluorometrie, spectrofotometrie de absorbţie, evaluarea purităţii optice în spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară.

A Cura di Fernando Giordano; Boll. Chim Farm., 130, nr. 4, 1991, p. 145

M.M.

Descrierea de Polaxomer P 123 şi FC 127 - Greutăţi moleculare relative şi raportul proporţiilor de polioxietilen/polioxipropilen

Greutatea moleculară relativă a celor doi polaxomeri s-a determinat prin două metode diferite, care sînt utilizate în producerea gelurilor active de suprafaţă transparente. În legătură cu spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară, se arată că P 123 şi FC 127 reprezintă o compoziţie bine organizată de omologi polimerici. Măsurîndu-se valoarea de hidroxil, greutatea moleculară relativă în cazul polaxomerului P 123 a fost de 5 000, în timp ce, în cazul unor probe de FC 127 valoarea acestuia a variat între 10 500 şi 11 400. Toate datele substanţelor testate s-au plasat în domeniul de mărime al polioxietilenei ("POE"), prevăzută în USPXXI. Ca şi în cazul polaxomerului P 123, partea de polioxipropilenă ("POP") este mai mică, în privinţa mărimii, decît cea din USP, în timp ce partea "POP", a unei probe de FC 127, depăşeşte limita prevăzută în USP.

Von Frieß, S. şi Nürrberg, E.; Pharm. Ind., 53, nr.6, 1991, p.600

M.M.

Cercetarea sistematică a limitelor de solubilitate, echilibrele lichid-lichid şi microemulsiile în sisteme multicomponente

Microemulsiile au ajuns în ultimii ani din ce în ce mai mult în centrul atenţiei cercetărilor. Ele reprezintă soluţii omogene optic clare şi termodinamic stabile, constînd din cel puţin două lichide insolubile şi un component amfifil. Aceste soluţii şi-au găsit o aplicabilitate foarte largă începînd de la detergenţi, soluţii de exploatare terţiară a petrolului şi pînă în medicină şi farmacie. Pentru a putea obţine microemulsii potrivite, de exemplu pentru procesele de separare, sînt necesare cercetări sistematice cu metode fizico-chimice şi termodinamice. Baza acestor cercetări o constituie sisteme constînd dintr-o hidrocarbură aromatică sau alifatică, un cosolvent, cel mai adesea alcool alcanic, apă şi un component amfifil. Domeniul de existenţă al microemulsiilor poate fi determinat la presiune constantă şi la temperatura dată, pe baza raportului echilibrului fazelor obţinute pe baze experimentale.

Cercetările prezentate au fost efectuate cu sistemul toluen-alcool alcanic - apa şi amfifil anionic. Pe lîngă cercetările cantitative s-a căutat să se modeleze echilibrul lichid-lichid, prin adausuri adecuate.

Rezultatele, redate şi grafic, sînt prezentate pornind de la:

- cercetări în sistem ternar toluen-alcan l-ol-apă;
- cercetări în sistem cvasiternar toluen-alcan-l-ol-soluţie apoasă de amfifil anionic.

Alcan l-oli utilizaţi au avut lungimi de catenă cuprinse între 1 – 12 carboni. Cercetările au fost efectuate la temperatura de 298,15K.

Toate datele experimentale au fost corelate după metodele NRTL şi UNIQUAC.

Ahmand Al-Hallak K, Quitzsch H., Hanthol G. şi Lieberwirth I., Chem.Tech., nr.11-12, 1990, p.423.

G.N.

Reformarea etanolului: dehidrogenarea la acetat de etil şi reformarea cu abur la acid acetic pe catalizatori pe bază de cupru

Studiul reformării etanolului prin dehidrogenare la acetat de etil şi transformarea acestuia, cu abur, în acid acetic, utilizînd catalizatori pe bază de cupru ($Cu, Cu/SiO_2$, Cu/ZrO_2, Cu/Al_2O_2, Cu/MgO şi Cu/ZnO) a demonstrat că selectivităţile pentru acetat de etil şi pentru acid acetic depind considerabil de natura suportului catalizatorului, Acetaldehida formată prin dehidrogenarea etanolului se transformă fie în acetat de etil, fie în acid acetic în etape în care are loc o adiţie nucleofilă a etanolului (sau ionilor etoxid) sau apei (sau ionilor hidroxil) la acetaldehidă. Vitezele de reacţie corespunzătoare etapelor de transformare în acetat de etil şi în acid acetic au fost afectate apreciabil de natura suportului catalizatorului şi au fost mici prin comparaţie cu viteza treptei de dehidrogenare.

Iwasa N. şi Takezawa N., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.9, 1991, p.2619.

C.M.

Un nou sistem catalitic pentru sinteza sulfurilor organice: clorura de trimetilsilil – clorura de indiu (III)

Acetalii sînt utilizaţi din ce în ce mai mult atît datorită posibilităţii de protejare a unor grupări în cursul anumitor reacţii, dar şi ca reactivi electrofili în diferite reacţii de cuplare, în special reacţii cu formarea de legături carbon-carbon. O-trimetilsililmonotioacetalii sînt şi intermediari utili cu rol de compuşi carbonilici mascaţi dar sînt, în general, greu de activat în reacţie cu unii compuşi nucleofili datorită uşurinţei cu care suferă disproporţionarea în condiţii acide. S-a elaborat un nou sistem catalitic ce permite obţinerea, cu randamente mari, a sulfurilor corespunzătoare prin reducerea O-trimetilsilil-monotioacetalilor cu trietilsilan în condiţii blînde, sistem ce constă din clorura de trimetilsilil şi $InCl_3$. Acelaşi sistem catalitic permite şi obţinerea, printr-o sinteză simplă, a sulfurilor din aldehide prin tratarea succesivă a aldehidelor cu sulfuri de trimetilsililalchil (aril) şi trietilsilan în condiţii extrem de blînde.

Mukaiyama T. ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.8, 1991, p.2524.

C.M.

Hidrogenarea regiospecifică utilizînd un catalizator de platină pe suport zeolitic modificat prin metoda depunerii chimice din faza de vapori

S-a preparat un catalizator de platină depus pe suport zeolitic prin metoda schimbului ionic, avînd un strat de silice obţinut prin depunerea chimică din fază de vapori a tetraetoxisilanului pe zeolitul modificat cu platină. Utilizînd acest sistem catalitic s-a demonstrat că, în cazul cîtorva hidrocarburi nesaturate, dubla legătură carbon-carbon terminală este hidrogenată preferenţial. Se poate realiza şi hidrogenarea regioselectivă a compuşilor care prezintă mai multe legături duble utilizînd acelaşi sistem catalitic.

Hideyuki K, ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.8, 1991, p.2508.

C.M.

CHIMIE ANALITICĂ

Electrod senzor al glucozei pe bază de pastă de carbon conţinînd ferocen şi enzima modificată cu polietilenglicol

S-a realizat un electrod-senzor amperometric al glucozei, utilizîndu-se o pastă pe bază de carbon conţinînd 1,1-dimetilferocen şi o glucozoxidază modificată cu polietilenglicol. Enzima modificată cu polimer este solubilă în solvenţi organici şi în apă şi manifestă o activitate mult mai mare decît enzima iniţială la nivelul suprafeţei unui electrod din pastă de carbon hidrofobă. Activitatea mărită a enzimei determină un răspuns amplificat al electrodului, intesitatea curentului înregistrat ca răspuns al electrodului modificat la glucoză fiind de cîteva ori mai mare decît cea obţinută cu un electrod conţinînd o enzimă nemodificată.

Mizutani F. ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.9, 1991, p.2849.

C.M.

Fluorometrie superficială şi subsuperficială în condiţiile incidenţei normale la suprafaţă

Spectroscopia de fluorescenţă indusă cu laser în condiţiile incidenţei normale la suprafaţă a fost utilizată pentru analiza unei probe de film gros şi s-a demonstrat posibilitatea identificării componenţilor fluorescenţi superficiali şi subsuperficiali. O probă de film de referinţă, care absoarbe diferiţi compuşi fluorescenţi pe ambele feţe, supusă analizei, a permis obţinerea de spectre de fluorescenţă datorate regiunilor superficiale şi subsuperficiale, spectre înregistrate separat pentru unghiuri de observaţie mai mari şi, respectiv, mai mici decît unghiul critic şi s-a arătat că se pot obţine, în condiţii de incidenţă normală la suprafaţă, aceleaşi informaţii ca în cazul metodei convenţionale a reflexiei totale atenuate. Dependenţa intensităţii fluorescenţei de unghiul de observaţie s-a corelat bine cu rezultatele teoretice obţinute pe baza principiului reciproc.

WU, X-Z. ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., 64, nr.9, 1991, p.2710.

C.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Pervaporarea cu membrane Simplex

Pervaporarea este un procedeu de separare cu membrană, care poate fi aplicat la separarea amestecurilor de lichide cu diferenţe mici între temperaturile de fierbere, sau pentru amestecuri azeotrope, în sisteme binare, ternare sau polinare.

Numirea de pervaporare provine de la noţiunile de permeativitate şi evaporare şi reflectă faptul că separarea are loc prin transportul de material din faza lichidă în faza de vapori prin membrane lipsite de pori. Datorită diferenţelor de solubilitate şi a coeficienţilor diferiţi de difuziune, una din componente străbate preferenţial membrana. Diferenţa de potenţial chimic, ca forţă activă a procesului, se obţine prin aplicarea de vacuum sau de gaz inert. Pervaporarea este o alternativă energetică favorabilă, consumul energetic fiind de 1/10 pînă la 1/4 faţă de distilare.

Membranele utilizate pînă acum au fost făcute cel mai adesea din polivinilalcool. Experimentările au fost făcute cu amestecuri de alcool şi apă.

Cu noul tip de membrană Simplex, în condiţii echivalente şi la selectivitate comparabilă, au fost obţinute intensificări ale transportului.

Membranele Simplex sînt membrane electrolitice şi sînt obţinute prin acoperirea sulfatului de celuloză ca polianion cu clorura de polidimetildialilamoniu.

Rodicker H. şi Schöter I. Chemische Technik, nr.11-12, 1991, p.415.

G.N.

Schimbător de căldură cu strat fluidizat cu autocurăţire - Caracteristicile hidraulice şi termice ale aparaturii - Experienţa în exploatare

Formarea de depuneri pe suprafeţele calde ale schimbătoarelor de căldură provoacă cheltuieli importante, atît prin lucrările periodice de curăţire, cît şi prin scoaterea din funcţiune a utilajului, prin supradimensionarea utilajului pentru a face faţă formării treptate a crustei, înrăutăţirea continuă a coeficientului de transmitere a căldurii, utilizarea pentru construcţie a materialelor scumpe dar rezistente la acţiunea corosivă intensificată de crustă, etc.

Pentru înlăturarea tuturor acestor factori negativi a fost realizat un schimbător de căldură simplu, poziţionat vertical, care prin amenajări interioare determină în fasciculul de ţevi un strat fluidizat circulant. Particulele stratului fluidizat trebuie să corespundă materialului ce ameninţă să formeze crusta. Au fost experimentate bile de sticlă, ceramică, nisip de cuarţ şi secţiuni de sîrmă din aluminiu sau din oţel inox, cu dimensiuni de la 1,0 la 5,0 mm. Caracteristicile de construcţie şi de funcţionare sînt prezentate grafic.

Experimentările efectuate au arătat că în cazul utilizării acestui tip de schimbător de căldură, la evaporări, consumul energetic a fost egal sau mai mic decît la schimbătoarele de căldură convenţionale.

Un alt aspect avantajos al noului tip de schimbător îl prezintă relaţia faţă de viscozitate, astfel încît la o viscozitate de 200 l coeficientul de transmitere al căldurii este de peste 2000 $W/m^2 K$. Schimbătorul de căldură cu strat fluidizat circulant a fost folosit pînă acuma cu succes în industria chimică, zahărului, berei şi extracţiei amidonului.

Rantenbach R., Erdmann C. şi Kollbach I. - Chem.Ing.Tech., nr.10, 1991, p.1005

G.N

Procedeu flexibil pentru îndepărtarea H_2S

În mod tradiţional tratarea gazelor acide necesită două prelucrări separate. Una pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat şi alta pentru convertirea H_2S concentrat la sulfură. Acum, într-un singur procedeu sînt conduşi ambii paşi: procedeul Shell SulFerox, tehnologia fiind dezvoltată de Compania Shell Oil şi Compania Dow Chemical.

Depinzînd de necesităţi, procedeul SulFerox poate fi oferit cu mai multe grade de flexibilitate pentru a compensa schimbările de calitate şi de volum ale gazelor. Există performanţe ale proiectelor pentru o mare varietate a compoziţiei gazelor de alimentare. În plus, procedeul SulFerox poate depista concentraţii foarte mici de H_2S, în fluxurile gazoase de joasă sau înaltă presiune.

Hydr.Process, nr.8, 1991, p. 18.

C.I.

COROZIUNE

Reglarea coroziunii în instalaţiile de acid sulfuric

Procesul de obţinere a acidului sulfuric prin contact este un procedeu vechi în industria chimică. Considerînd etapa principală a procesului, echilibrul reacţiei de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf, în prima parte a articolului, este prezentat procesul de obţinere a acidului sulfuric cu îmbunătăţirile aduse acestuia pentru mărirea eficienţei procesului. Avînd în vedere puterea mare de coroziune a acidului sulfuric, sînt necesare o serie de măsuri de protecţie a instalaţiei. Factorii care influenţează viteza de coroziune a acidului sulfuric sînt: temperatura, concentraţia, cantitatea şi natura impurităţilor dizolvate precum şi regimul de funcţionare a utilajelor. Astfel pompele, supapele, utilajele de distribuire, precum şi toate componentele, ce susţin părţi din instalaţie sau utilaje, trebuie să prezinte o rezistenţă la coroziune mai mare în comparaţie cu alte părţi ale instalaţiei mai puţin expuse mediului

coroziv. Îmbunătăţirea sistemului de protecţie se realizează prin două metode şi anume prin pasivizare sau prin promovarea unor materiale rezistente la coroziune. În comparaţie cu materialele alese pentru părţile din instalaţie, ce vin în contact direct cu acidul sulfuric, este mult mai greu de ales materialele pentru acele părţi din instalaţie care vin în contact cu gazele. Pentru ca această alegere să fie cît mai corectă, trebuie să se cunoască mecanismul de coroziune a acidului, care este diferit în funcţie de concentraţie, temperatură, impurităţi dizolvate etc. La concentraţii sub 85% în greutate, la temperatura camerei, acidul sulfuric este puternic disociat în ioni de hidrogen şi ioni de sulfat, comportîndu-se ca un acid mineral obişnuit. Mecanismul coroziunii metalice este reprezentat prin ecuaţia:

$$H_2SO_4 + 2M \rightarrow M_2SO_4 + H_2$$

La concentraţii şi temperaturi mari, coroziunea, datorită ionului de hidrogen, devine mai puţin importantă (acidul sulfuric de concentraţie 98% este foarte puţin disociat în ioni de hidrogen), în schimb acidul sulfuric se comportă ca agent oxidant conform ecuaţiei:

$$2H_2SO_4 + M \rightarrow MSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Metalul, care rezistă primului tip de coroziune, nu poate rezista şi celui de al doilea tip, fapt pentru care alegerea unui metal sau aliaj pentru o anumită aplicaţie implică o cunoaştere exactă a acţiunii reducătoare sau oxidante a acidului sulfuric. În partea a doua a articolului, sînt analizate cîteva tipuri de metale şi aliaje folosite în decursul anilor la fabricarea utilajelor pentru instalaţiile de acid sulfuric, precum şi îmbunătăţirile aduse acestora. Astfel, se pot folosi plumbul, fonta, aliaje pe bază de nichel, sau oţeluri inoxidabile înalt aliate cu siliciu, în funcţie de condiţiile de lucru a utilajelor. Cele mai bune rezultate au fost înregistrate cu un oţel aliat cu crom şi un conţinut mic de molibden. Rezultatele cercetărilor sînt prezentate pe scurt în finalul articolului.

x x x :Sulphur nr. 216, 1991, p.27

S.C.

Impurificarea suprafeţelor prin săruri solubile în apă

Pentru obţinerea unei calităţi anticorozive superioare la aplicarea peliculelor pe suprafeţe metalice, determinarea exactă a impurităţilor şi asigurarea unui grad înaintat de curăţenie sînt hotărîtoare. Criteriile prescrise, prin normele pentru aplicarea peliculelor, conţin numai prevederi generale necuantificate, ca: "suprafaţa să fie uscată, lipsită de grăsimi, săruri solubile, murdărie şi produse de coroziune". Cererea pentru o puritate maximă a suprafeţelor este practic nerealizabilă, iar din punct de vedere economic lipsită de sens. Procedeele de determinare cantitativă a impurităţilor, prevăzute în normele germane, permit determinări între 100-500 mg/m^2. Acest domeniu poate fi tolerat pentru condiţii de şantier însă nu corespunde cerinţelor de finisare a produselor marii industrii în care se folosesc materiale peliculogene şi instalaţii de aplicare scumpe.

Pentru apreciere a gradului de "pericol" al resturilor de săruri pe suprafaţa de testat, trebuie luat în considerare condiţiile şi durata de folosire a produsului. Din cercetări mai vechi este cunoscut că depăşirea cantităţii de 10 mg cloruri pe m^2 duce la o creştere a riscurilor de coroziune.

Determinarea în condiţii standardizate a cantităţii de săruri solubile pe suprafaţa metalică este hotărîtoare pentru alegerea procedeului de curăţire şi clătire, a procedeului de acoperire şi clarificării cazurilor de deteriorări.

Pentru a oferi practicienilor o modalitate de apreciere şi de decizie asupra procedeelor menţionate se prezintă o clasificare a suprafeţelor în cinci domenii de curăţenie a suprafeţei metalice, în care, în funcţiune de gradul de încărcare în săruri pe m^2, se dau indicaţii asupra proceselor de curăţire, a procedeelor de aplicare a peliculei şi a cerinţelor analitice.

Gressmann K. - Korrossion nr.6, 1991, p.322.

G.N.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Transformarea amoniacului în oxizi de azot. Oxidarea amoniacului

Oxidarea amoniacului este o operaţie în 2 etape. În prima etapă amoniacul este ars în aer pentru a forma oxid de azot (NO) reacţie catalizată de platină. După combustia la temperatură înaltă, gazele de reacţie sînt răcite aşa încît poate avea loc o a 2-a etapă de oxidare - oxidarea suplimentară a oxidului de azot în aer pentru a forma bioxid de azot (NO_2), care este apoi absorbit în apă pentru a forma acidul. Articolul se concentrează asupra etapei de oxidare a NH_3.

În zona de reacţie, un amestec de aer şi amoniac, care conţine în jur de 10 % NH_3, este preîncălzit şi trecut prin straturi succesive de catalizator platină-rodiu.

$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftarrows 4NO + 6H_2O$$

Reacţia intensă, care are loc, este capabilă să producă un randament de proces mai mare de 95%. Moleculele individuale de amoniac sînt în contact cu suprafaţa catalizatorului timp de 10^{-11} s, acestea fiind oxidate la oxid de zot.

Excesul stoichiometric de aer este furnizat astfel încît reacţia la echilibru să se desfăşoare în favoarea formării de NO. Temperatura de lucru normală este între 700 – 950°C, dar aceasta depinde de alegerea presiunii de lucru şi de alţi factori.

Proporţia de aer în exces utilizat depinde de condiţiile de reacţie şi tinde să fie mare în instalaţiile noi. După reacţia de combustie relativ violentă, gazele trebuie răcite mai mult sau mai puţin la temperatura ambiantă, pentru reacţia de absorbţie ulterioară. Întrucît căldura eliberată în timpul etapei de oxidare este considerabilă - 6,9 MJ/t HNO_3 în instalaţiile moderne - recuperarea eficientă a căldurii este un aspect important din punct de vedere economic. Agregatul pentru recuperarea căldurii constă dintr-un supraîncălzitor de abur, generator de abur (însăşi boilerul), preîncălzitoare pentru aerul de combustie şi apa de alimentare a cazanului şi faze de reîncălzire pentru gazul rezidual. Pentru o eficienţă maximă, multe din acestea pot fi aranjate într-un ansamblu unic, montat direct sub arzător, imediat după ţesutul metalic de catalizator şi sistemul de captare. Babcock, Entreprise (*BE) recomandă cazane ignitubulare în care diametrul ţesutului de catalizator este 3,5m sau mai puţin. Este prezentată schema tehnologică. În a 2-a etapă de oxidare are loc reacţia

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

Gazele trebuie răcite la aproximativ 200°C. La echilibru are loc reacţia

$$2NO \rightleftarrows N_2O_4$$

Dimerizarea este un factor avantajos pentru reacţia $NO \rightarrow NO_2$, deoarece scade concentraţia de NO_2 şi pentru procesul de absorbţie deoarece dimerul N_2O_4 este mai reactiv decît NO_2. Absorbţia în apă are loc într-o coloană cu talere:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

Arzătorul de amoniac lucrează la presiunea atmosferică, temperatura sitei de catalizator este 790-850°C şi eficienţa conversiei 97-98%: cînd lucrează la 10,5 bar, temperatura este 940°C şi eficienţa conversiei 94-95%; la 3,5 bar, temperatura 870°C şi eficienţa conversiei 96-97%.

Pierderile de platină cresc cu presiunea, fiind în jur de 0,05-0,07 g/t HNO3 la presiune atmosferică, 0,14-0,18 g/t HNO_3 la 3,5 bar şi 0,3-0,35 g/t HNO_3 la 10,5 bar. Sînt descrise metodele de reducere a pierderilor de catalizator şi probleme legate de poluare.

x x x Fertilizer, nr.300, p.1991, p.37

M.C.

Eliminarea SO_2. Sistemul FGD - de descărcare zero - recuperează căldura, materialul de alimentare a cuptorului de ciment şi un produs secundar cu valoare mare

În anul 1983 un trib de indieni americani a cumpărat o instalaţie de ciment a firmei Drajon Products Co, în Thomaston, Maine. Încercînd să se rezolve problemele legate de protecţia mediului înconjurător , s-a pus la punct un proces care a permis reciclarea solidelor şi captarea bioxidului de sulf rezidual în forma unui produs secundar vandabil - sulfat de potasiu. Gazele de fum de la cuptorul de ciment pe lîngă SO_2 conţin şi materiale sub formă de macroparticule formate din materie primă fină antrenată de la alimentare şi metale alcaline oxidate, vaporizate în cuptor. În 1990 a început construcţia unui scruber de recuperare.

Acesta reprezintă un sistem nou de "descărcare-zero", care utilizează curenţii reziduali de proces pentru a elimina SO_2 din gazele de fum. Alte avantaje prezentate de această instalaţie sînt: sulfatul de potasiu este recuperat pentru vînzare; praful rezidual este recirculat ca material de alimentare a cuptorului de ciment şi toată apa reziduală este evaporată; o mare cantitate de căldură este recuperată şi utilizată într-un evaporator unde este cristalizat sulfatul de potasiu. Eficienţa eliminării SO_2 este mai mare de 90%.

Praful de ciment rezidual (CKD) (sau cenuşa de cărbune ori cenuşa de la incinerări) este amestecat cu apă într-un rezervor de amestecare pentru a forma un nămol diluat. În timpul acestei operaţii, oxizii metalelor bazice, produşi la temperatura înaltă din cuptor, reacţionează cu apa formînd hidroxizi. Nămolul este introdus apoi într-un scruber/reactor. Aici vine în contact cu gazul de fum, răcit în prealabil într-un schimbător de căldură care recuperează căldura pentru a o folosi la evaporarea apei într-o etapă ulterioară. Conţinînd hidroxizi de calciu, potasiu şi sodiu, CKD umed formează o soluţie înalt alcalină. Solidele din CKD parţial dizolvate, reacţionează pentru a forma carbonat de calciu şi o soluţie de săruri metalice alcaline solubile.

Nămolul este pompat în faza a 2-a, vas de sedimentare. Materialul solid recuperat este folosit ca material de alimentare, deci este recuperat aproape integral. Soluţia de compuşi alcalini este utilizată pentru recuperarea sărurilor. Sulfatul de potasiu cristalizează primul şi este folosit ca îngrăşămînt.

Prin această metodă se recuperează anual 72 600 t/an de materie primă, ceea ce duce la micşorarea costurilor de producţie. Această instalaţie va aduce beneficii de 1-2 mil. $ pe an.

x x x Sulphur, 215, 1991, p.24

M.C.

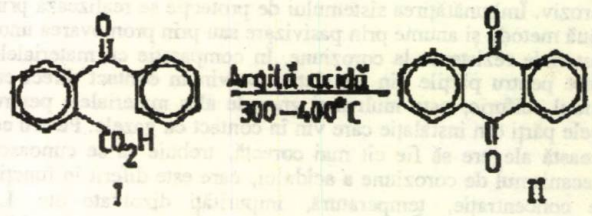
INDUSTRIE ORGANICĂ

Antrachinonă sintetizată folosind energia microundelor

Antrachinona este o materie importantă în industria coloranţilor şi recent a fost recomandată pentru a îmbunătăţi delignificarea pastei de hîrtie.

Totuşi, în procesul industrial există dificultăţi în manipularea antrachinonei şi de asemenea apele uzate pot cauza probleme de poluare. Un grup de cercetare din cadrul Centrului de Cercetări, Rhone-Alpes, din Franţa. a dezvoltat un nou procedeu pentru producţia de antochinonă, unde ultima fază este ciclodehidratarea acidului orto-benzoilbenzoic (I), folosind o reacţie de tip Friedel-Crafts.

Astfel, antrachinona (II) a fost obţinută prin încălzirea compusului I în prezenţa unui catalizator, o argilă naturală conţinînd site acide, în atmosferă uscată la 300-400°C. S-a observat că activitatea catalitică a acestor suporţi acizi descreşte rapid. Multe suporturi solide minerale, cum sînt bentonitele, talcul, montmorilonitele, au fost testate, dar ele au pierdut repede toată activitatea catalitică.



I II

Pentru a învinge aceste dificultăţi, un grup de oameni de ştiinţă, de la Laboratorul de Reacţii Selective pe Suporţi "Batiment" din Franţa, au sugerat o alternativă, efectiv, foarte simplă. Ei au sugerat că în loc de încălzire convenţională, aceasta să fie făcută cu microunde. Folosind energia microundelor într-un cuptor casnic, ei au obţinut randamente excelente (> 90%) în antrachinonă. S-a observat, de asemenea, că, atunci cînd este folosită energia microundelor, viaţa catalizatorului este cu mult sporită.

Bentonita îşi păstrează activitatea catalitică pentru cel puţin 15 reacţii succesive, cercetătorii observînd că, pe lîngă aceasta, regenerarea catalizatorului, care nu a fost posibilă în reacţiile anterioare, poate fi de asemenea realizată direct prin spălări succesive cu acid sulfuric concentrat, apă şi acetonă.

Astfel, activarea cu microunde este mai avantajoasă decît încălzirea pur termică, datorită unui efect specific al microundei care pare să accelereze reacţia şi de asemenea păstrează activitatea catalitică a catalizatorului.

Chim. Ind. nr. 11, 1991, p.396

C.I

MEDICAMENTE

Sistem automatizat în întregime, (AUTO DISS®), pentru determinarea vitezei de dizolvare a formelor finite solide, orale, cu eliberare controlată

Sistemul (AUTO DISS®), pentru determinarea eliberării ingredientului activ, din formele finite, orale, permite testarea, în mod continuu, a *20 de serii* , conform "metodei cu lopata", prevăzută în USP XXII şi Farmacopeea Europeană. Determinarea în serie a concentraţiei ingredientului activ ca şi evaluarea şi documentaţia valorilor măsurate sînt posibile cu ajutorul unui model, în combinaţie cu diferite instrumente de măsurare. Stabilitatea sistemului AUTO DISS® este demonstrată pe baza dizolvării comprimatelor de calibrare, USP. Datele validării dovedesc reproductibilitatea schimbării în mod automat a pH-ului, în cazul preparatelor cu eliberare controlată, potrivit metodei din USP XXII. Calcularea raportului cost beneficii pune în evidenţă, că sistemul AUTO DISS® se dovedeşte a avea, comparativ cu procedeul manual, un cost considerabil.

Lamparter, E., ş.a.; Pharm. Ind., 53, nr.2, 1991, p.277

M.M

Influenţa materialelor auxiliare asupra eliberării substanţelor active din supozitoare

În vederea stabilirii influenţei materialelor auxiliare asupra eliberării substanţelor active din supozitoare, s-au studiat ca materiale de bază: material 5 lipofilic, 3 lipohidrofilic sau hidrofilic şi ca substanţe auxiliare: agenţi activi de suprafaţă cu diferite valori ale HLB (emulgator BTO, BTO_2, polisorbat, span), în diferite concentraţii. De asemenea, s-a examinat influenţa produsului Miglyol 812 şi uleiului neutru Estasan asupra difuziei substanţei active prin membrană. În total s-au studiat 32 baze de supozitoare, utilizînd ca substanţă mode

sulfacetamidă sodică suspendată în topitura de supozitoare. Astfel, s-a observat că disponibilitatea, în vitro, în cazul supozitoarelor stocate a atins un nivel maxim, în cazul în care la materialele de bază pentru supozitoare, tip trigliceridă, s-a adăugat agent activ de suprafaţă sau ulei neutru în proporţie de 5-10%. Influenţa agentului activ de suprafaţă asupra eliberării substanţelor active din bazele de supozitoare, se prezintă grafic.

Von Regdon, G., ş.a.; Pharm. Ind., 90, nr.3, 1991, p.283

M.M.

Creşterea temperaturii de fuziune a diferitelor mase pentru supozitoare dependent de învechirea acestora

În cazul unor diferite baze de supozitoare, pe bază de glicerină, se constată că temperatura de fuziune creşte pe măsura învechirii acestora. Stocarea la 37°C permite să se prevadă, cu o bună aproximaţie, comportamentul la temperatura ambiantă. Creşterea punctului de fuziune, pe măsura învechirii bazei de supozitoare, nu este corelată cu indicele de hidroxil, în timp ce, cel puţin în cazul bazei SUPOCIRE, creşte în mod liniar, pe măsura descreşterii punctului de topire iniţial. S-a constatat că bazele SUPOCIRE, formate din gliceride ale acizilor graşi C_{12}-C_{18}, se comportă, în mod clar, mai bine decît bazele SUPOCIRE C_{16}-C_{18}, iar bazele NOVATA şi WITHEPSOL, investigate, posedă un comportament aproximativ egal cu cel al bazelor SUPOCIRE C_{10}-C_{18}.

Mozzi. G. şi Ruggeri, R.; Boll Chim. Farm., 130, nr.4, 1991, p.136

M.M.

Investigaţii privind fotosensibilitatea medicamentului Nifedipin III. Fotosensibilitatea nifedipinului în formulele de fabricaţie

Nifedipinul fiind instabil la lumină trebuie să fie protejat faţă de aceasta, atît pe parcursul procesului de fabricaţie cît şi în timpul stocării. De aceea s-au efectuat o serie de investigaţii privind modalitatea de stabilizare a nifedipinului, faţă de acţiunea luminii, în formule de fabricaţie, prin adăugarea unor absorbanţi ai acesteia. Investigîndu-se soluţii ale medicamentului şi treptat preparate semisolide sau solide, s-a constatat că absorbanţii selectaţi, pe baza proprietăţilor lor spectrale, au îmbunătăţit stabilitatea preparatului Nifedipin, în cazul în care s-au adăugat în faza iniţială a procesului de producţie.

Von Thoma, K şi Klimek, R.; Pharm. Ind., 53, nr.4, 1991, p.388

M.M.

Verificarea şi inspectarea boxelor cu flux laminar în industria farmaceutică

În vederea asigurării unui control strict al calităţii în industria farmaceutică, cele mai importante procedee, s-au constatat a fi: verificarea boxelor cu flux laminar şi a camerelor "curate" şi testarea filtrelor de mare eficienţă. Metodele utilizate pînă în prezent adesea includ efectele negative ale contaminării accentuate a filtrelor şi a camerelor "curate". Pentru testele mai eficiente se utilizează maşini de calculat, optice, de particule. Respectivele teste se pot efectua în mod simplu, sigur şi reproductibil, utilizînd sisteme de diluţie şi generatori de aerosoli, în combinaţie cu maşini de calcule, optice de particule.

Von Blattner, J.: Pharm., 53, nr.4, 1991, p.397

M.M.

Proprietăţile şi caracteristicile de dizolvare ale comprimatelor obţinute prin comprimarea tiacetazonei liofilizate

Rata redusă de dizolvare a tiacetazonei hidrofobe şi puţin solubile în apă a fost îmbunătăţită, în mod substanţial, prin intermediul hidrofilizării acesteia. Prezenta investigaţie şi-a propus stabilirea unei formule de fabricaţie a comprimatelor de tiacetazonă, conţinînd sisteme din respectiva substanţă activă liofilizantă, cu dizolvare rapidă. În plus, s-au studiat proprietăţile comprimatelor preparate (inclusiv uniformitatea greutăţii, duritatea, timpul de dezagregare şi conţinutul în substanţă activă), comparativ cu proprietăţile aceluiaşi tip de comprimate, disponibil comecial.

Viteza de dizolvare, atît a granulei cît şi a comprimatelor obţinute din aceasta, prin formulele de fabricaţie stabilite, s-a determinat, comparativ, cu cea rezultată în cazul testării comprimatelor comecializate, prin metoda prevăzută în USP XX.

Ibrahim, S.A., ş.a.: Pharm. Ind., 53, nr. 4, 1991, p.401

M.M.

Fotoinstabilitatea şi stabilizarea medicamentelor. Posibilitatea unui principiu de stabilizare, aplicabil pentru uz general

După publicarea rezultatelor studiilor de fotostabilizare a Nifedipinului, s-a verificat eficacitatea unei metode de fotostabilizare, aplicabilă în general, bazată pe absorbanţi de lumină selectaţi. Ca substanţe model s-au testat daunorubicina şi albastru de metilen. În cazul tuturor sortărilor, efectele de stabilizare remarcabile s-au urmărit datorită proprietăţilor avantajoase ale însăşi formei galenice. Astfel, s-a obţinut o bună stabilitate chiar în primele stadii ale procesului de producţie, cînd încă nu este implicat materialul de ambalare. Prin testările efectuate s-a constatat că, pentru selectarea stabilizatorilor, criteriile esenţiale sînt: caracteristicile de absorbţie, stabilitatea, toxicitatea şi corespondenţa galenică.

O parte din rezultatele testărilor se reprezintă grafic, în cadrul a 8 figuri.

Von Thoma, K. şi Klimek, R.: Pharm. Ind., 53, nr.5, 1991, p.504

M.M.

Efectul prezenţei agenţilor activi de suprafaţă asupra anumitor proprietăţi ale granulelor preparate din pulberi farmaceutice selectate

S-a investigat efectul prezenţei a doi agenţi activi de suprafaţă asupra anumitor proprietăţi ale granulelor preparate pe bază a trei pulberi farmaceutice, prin metoda sortării şi a concentrării.

Pulberile farmaceutice s-au selectat pe baza solubilităţilor lor diferite, în soluţia de granulare utilizată. Prin prezenţă agenţilor de suprafaţă s-a constatat că s-au alterat anumite proprietăţi ale granulelor investigate, dependent de solubilitatea pulberii utilizate în soluţia de granulare. Prezenţa agenţilor activi de suprafaţă, în general, a determinat creşterea mărimii medii a granulei, în cazul granulelor de acid citric, şi în acelaşi timp, scăderea mărimii medii a granulelor de lactoză şi carbonat de calciu. Porozitatea aparentă a granulelor, preparate din trei pulberi, a scăzut în prezenţa agenţilor activi de suprafaţă, în timp ce friabilitatea a crescut în cazul granulelor de acid citric şi lactoză, dar s-a micşorat în cazul granulelor de carbonat de calciu. De asemenea, s-a constatat că rata fluxului granulelor, obţinute pe baza celor trei pulberi, a depins de cantitatea de

produse după granulare. Solubilitatea pulberii în soluţia de granulare a contribuit, în mod semnificativ, la efectul global al prezenţei agentului activ de suprafaţă asupra proprietăţilor granulei. Efectul timpului de concentrare, asupra formării granulei, în prezenţa agentului activ de suprafaţă, a fost similar cu cel observat, în mod normal, în absenţa acestuia.

Opakunk, W.O. şi Akinpelu, O; Pharm. Ind., 53, nr.6, 1991, p.604

M.M.

APE REZIDUALE

Acid epuizat cu recircularea efluentului

În 1986 Monsanto Enviro-Chem a cerut să se instaleze un scruber "Reverse Jet" la instalaţia Du Pont' s Burnside SAR pentru a înlocui turnurile de spălare a gazelor, învechite. În articol se prezintă o modificare a schemei tehnologice a instalaţiei SAR prin care se micşorează cantitatea de efluent acid diluat prin reciclarea acestuia la camera de combustie. Aciditatea efluentului poate fi redusă cu pînă la 90% prin această metodă. Scruberul Dyna Wave este corespunzător pentru acest proces tehnologic, deoarece acidul, care circulă în primul "Reverse jet", poate fi concentrat la 25% H_2SO_4, avînd chiar şi 20% în greutate solide suspendate, dar care nu afectează siguranţa de funcţionare. Duzele turnului de spălare convenţional necesită o atenţie sporită din partea operatorului, cînd conţinutul în solide este peste 3% în greutate. Aranjarea utilajului este similară instalaţiei Enviro-Chem exceptînd cele 2 "Reverse Jet" care sînt poziţionate în amonte faţă de turnurile de răcire. Aceasta permite ca aproximativ 80% din trioxidul de sulf, format în camera de combustie, să fie colectat într-o soluţie de acid sulfuric 25%. Recircularea de acid 25% (faţă de 1-2% pentru instalaţia standard) reduce folosirea de combustibil adiţional în camera de combustie. Un separator cu palete este instalat în aval faţă de "Reverse Jet" pentru a împiedica antrenarea acidului 25% în turnurile de spălare. Apa condensată (care are cantităţi infime de H_2SO_4 şi particule) de la turnurile de răcire şi de la instalaţia "Reverse Jet" curge transversal la prima instalaţie "Reverse Jet" pentru a înlocui pierderile produse de evaporare. Restul de producţie de apă de la acest circuit este tratată ca un efluent relativ pur. Este prezentată schema tehnologică.

x x x Sulphur, 216, 1991, p.44

M.C.

Tratament nuclear pentru apele uzate nucleare

O echipă de cercetători de la Los Alamos National-Laboratory în New Mexic, SUA, şi-a propus să rezolve problema apelor uzate nucleare, prin tratament nuclear.

Procesul atrage diminuarea radioactivităţii reziduurilor nucleare prin bombardarea acestora cu neutroni. Aceştia rezultă în fiecare formaţie de izotopi stabili sau izotopi radioactivi cu viaţă scurtă.

Tehnica cerută de Accelaratorul de Transmutare a Reziduurilor (ATW) implică extracţia elementelor radioactive cu viaţă lungă, cum sînt plutoniul şi techneţiul din reziduurile nucleare şi inundarea lor cu neutroni.

Un accelerator bombardînd protoni pe o ţintă de metal greu generează neutroni care sînt încetiniţi şi făcuţi mai eficace datorită unei acumulări de apă grea care înconjoară sursa. Deşeul nuclear radioactiv este suflat direct în acumularea de apă.

În concordanţă cu studiile de teorie nucleară ale fizicianului Edward D. Arthur, directorul programului ATW, procesul nu înlătură complet radioactivitatea, dar o diminuează.

În timp ce reziduurile netransmutate trebuie stocate în depozite special construite pe o perioadă mare de timp, reziduurile transmutate trebuie stocate aproape de suprafaţă pentru o perioadă mai scurtă.

Realizarea proiectului complet Los Alamos ATW, în cele din urmă, va necesita un accelerator care să producă un curent de protoni de 100 de ori mai puternic decît orice maşină existentă.

x x x Science, 202, nr. 5013, 1991, p. 1613

C.I.

DIVERSE

Simularea unui studiu de fezabilitate a procesului de dezlocuire a ţiţeiului prin CO_2 în regiunea "IVANIC GRAD"

Articolul prezintă rezultatele unui studiu preliminar de simulare a injecţiei cu CO_2 în gresie "GAMMA". Modelul de simulare a fost simplificat şi s-a bazat pe elementele sistemului tipic, luînd în consideraţie proprietăţile medii ale zăcămîntului şi condiţiile de invadare cu apă. O astfel de abordare este practică întrucît se poate realiza o evaluare rapidă a potenţialului de recuperare a petrolului terţiar, fără a efectua studii geologice şi inginereşti detaliate şi fără a represuriza zăcămîntul. Au fost efectuate numeroase simulări uni- , bi-, şi tridimensionale prin utilizarea unui simulator de compoziţie pentru a cerceta efectele separării gravitaţionale, schema de curgere, schemele de injecţie şi mulţi alţi parametri privind recuperarea petrolului terţiar.

Rezultatele obţinute indică satisfăcător cantitatea de petrol terţiar recuperabil, în ciuda faptului că procesul de dezlocuire nu va fi realizat în condiţii de miscibilitate completă în teren. Cîteva modificări efectuate asupra unor sonde din reţeaua existentă vor face posibilă aplicarea metodei de injecţie cu CO_2.

x x x Nafta, nr.11, 1991, p.445

M.C.

Situaţia pe plan naţional a accidentelor de muncă în anul 1989

Centrul Naţional de protecţie împotriva îmbolnăvirilor profesionale a efectuat o serie de statistici tehnologice pentru anul 1989, din care au fost extrase şi publicate cele mai semnificative. O primă analiză cuprinde studierea accidentelor de muncă propriu-zise, observîndu-se o tendinţă de scădere a numărului lor în perioada 1982-1987. În 1988 această tendinţă se inversează, întregindu-se chiar o creştere în anul 1989. Din tabelele prezentate rezultă că numărul accidentelor de muncă cu oprirea lucrului sînt mai numeroase în 1989 faţă de 1988 cu 6,85%, gravitatea lor exprimată prin zile pierdute datorită incapacităţii temporare de muncă fiind mai mare cu 9,46%. Numărul accidentelor de muncă soldate cu incapacitate permanentă de muncă, a scăzut în 1989 faţă de cel din 1988 cu 6,64%, ceea ce implică o scădere a taxelor pentru incapacitate permanentă de muncă cu 4,32% în 1989. De asemeni, numărul accidentelor de muncă mortale înregistrează o creştere în 1989 faţă de 1988 cu 5,85%. În ceea ce priveşte situaţia îmbolnăvirilor profesionale, numărul cazurilor a crescut în 1989 faţă de 1988 fiind analizate cauzele ce provoacă aceste îmbolnăviri conform locului de muncă.

Sînt analizate accidentele de muncă în funcţie de repartiţia lor pe ramură industrială şi în funcţie de numărul de salariaţi. Se mai prezintă o metodă pentru calculul indicatorilor ce stabilesc gravitatea accidentului şi frecvenţa accidentelor.

Conform ultimelor rezultate numărul accidentelor de muncă din primele trei trimestre ale anului 1990 înregistrează o uşoară scădere faţă de aceeaşi perioadă a anului 1989.

x x x Travail & Sécurité, octombrie 1991, p.613

S.C.

Prevenirea riscurilor produse de compuşii chimici din turnătorii

Operaţiile din turnătorii presupun manipularea diverselor produse chimice care reprezintă un oarecare risc pentru sănătatea muncitorilor. De asemenea, operaţiile de turnare presupun degajarea fumului ce conţine diverse substanţe nocive pentru om.

În articol sînt prezentate o serie de recomandări pentru înlăturarea acestor riscuri şi anume: cunoaşterea produselor utilizate, a nocivităţii acestora asupra organismului, etichetarea şi depozitarea lor corespunzătoare, controlul periodic al atmosferei, măsuri de igienă personală etc.

Principalele produse întîlnite în turnătorii, ce pot provoca deteriorarea sănătăţii sînt: siliciu sub formă de praf, cristale, oxizi de fier sub formă de particule foarte fine, talc sub formă de praf. Toate acestea sînt inhalate şi pot provoca afecţiuni grave ale plămînilor. Pe de altă parte există un risc în ce priveşte cancerul pulmonar, datorită existenţei substanţelor cancerigene de tipul hidrocarburilor policiclice aromatice în atmosfera turnătoriilor. Pe lîngă aceste noxe, în mod curent se întîlnesc şi alţi compuşi cum sînt: oxidul de carbon (foarte toxic), hidrocarburi alifatice, aldehidice (iritante), cetone, alcooli, fluoruri etc. Este prezentat un tabel cu procedeele de turnare din care se degajă o serie de produse chimice şi principalele riscuri ale acestora asupra sănătăţii.

x x x Travail & Sécurité, 1991, p.668

S.C.

Baterie de Zinc - Brom

Cercetătorii de la Murdock University din Western-Australia au cîştigat "Telecom Innovation" acordat anual, pentru producerea bateriei zinc-brom (ZBB). Bateria este una din cele mai promiţătoare descoperiri tehnologice din lume. Prototipul modelului de 10 KWh este puţin mai mare decît un refrigerator casnic şi poate fi utilizată la stocarea surplusului de energie pentru generatoare sau comutarea reţelelor, sau la înlocuirea energiei în locuinţe..

O evaluare tehnică a ZBB arată că acumulatoarele pe bază de plumb (cu acid sulfuric) sînt depăşite şi bineînţeles inadecvate pentru stocarea energiei.

Sistemul ZBB are un mai bun raport energetic/greutate şi starea sa de încărcare este mai simplă la monitor.

În timp ce acumulatoarele pe bază de plumb pot fi descărcate şi încărcate de 800 de ori înainte de a fi înlocuite, bateriile ZBB rezistă la 2000 de cicluri.

Principalul competitor al ZBB, în prezent, este acumulatorul Na-S dar el trebuie păstrat la aproximativ 300°C indiferent dacă este în funcţiune sau nu, şi aceasta consumă energie.

ZBB este pe cale să înlocuiască acumulatorul în SUA, Japonia şi Austria, cel australian fiind unicul în funcţiune, de sine stătător şi operabil fără furnizare de energie auxiliară. ZBB este uşor (ca energie teoretică), densitatea fiind de 400 Wh/kg (comparată cu 184 Wh/kg pentru acumulatorul pe bază de plumb) este ieftin de confecţionat, din materiale ieftine (zincul şi bromul obţinut rapid din apa de mare) folosind tehnologia existentă.

HKK-New and Notes
x x x Journal of Scientific Industrial Research, nr. 8, 1991, p. 615

C.I.

Plantă oleaginoasă de apă sărată

Un grup de oameni de ştiinţă americani au descoperit o plantă oleaginoasă care creşte în apă sărată. După 6 ani de experienţe pe teren, într-un mediu de deşert, cercetătorii au prezentat ca halotip terestru Salicornia bigelovii Torr care este o plantă oleaginoasă obţinută prin irigarea directă cu apă de mare. Este o plantă anuală, desfrunzită, înfiptă viguros în mlaştina sărată, cu tulpini suculente articulate, la care ultimele formează spice roditoare în care se nasc seminţele. În regiunile subtropicale poate creşte la întîmplare, vertical, înaltă de 50 cm, avînd cele mai multe din spicele cu seminţe la o treime din plantă, în partea superioară acesteia. S-a observat de către cercetători că randamentele în seminţe şi biomasă au egalat sau au depăşit plantele de sol irigate cu apă proaspătă cum ar fi soia şi floarea-soarelui. Conţinutul seminţelor este de 26-33% ulei, 31% proteine şi cu un conţinut scăzut în fibre şi cenuşă (5-7%). Uleiul a fost îmbunătăţit în acizi graşi nesaturaţi, în special acid linoleic, care ajunge pînă la 73-75% din ulei. Proprietăţile seminţelor de Salicornia bigelovii şi uleiului sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1
PROPRIETĂŢILE SEMINŢELOR SALICORNIEI BIGELOVII ŞI ALE ULEIULUI

Component	Conţinut, %
Ulei	26 – 33
Proteine	30 – 33
Fibre	5 – 7
Cenuşă	5 – 7
Acizi graşi	
Palmitic	7,7 – 8,7
Stearic	1,6 – 2,4
Oleic	12,0 – 13,3
Linoleic	73,0 – 75,2
Linolenic	2,4 – 2,7

Cercetătorii au comparat de asemenea uleiul şi făina de Salicornia bigelovii cu uleiul şi făina de soia la nivelul la care aceste tipuri de ingrediente sînt adăugate de obicei în hrana păsărilor. Ei au observat că cele două uleiuri au fost comparabile în valori calorifice, dar făina de Salicornia bigelovii conţine un factor anticreştere sau factori ce reduc rata de creştere şi descresc conversia eficientă a nutreţului, comparativ cu făina de soia. Modificări în creştere au fost atribuite saponinelor şi pot fi rectificate prin corectarea hranei cu saponine antagoniste, cum ar fi colesterolul. După opinia acestor cercetători multe terenuri din lume, unde există cele mai mari cerinţe de oleaginoase, sînt exact acelea în care se presupune a-i merge bine acestei plante.

Prin urmare Salicornia bigelovii prezintă o valoare potenţială ridicată în seminţe oleaginoase pentru aceste regiuni cu randament ridicat în ulei vegetal, în acizi graşi nesaturaţi, care sînt obţinuţi prin metode de extracţie a uleiurilor din seminţe.

Science, 252 (Nr. 5013), 1991, p.1613.

C.I.

Fibre de polietilenă - Rezistenţa crescută printr-un nou procedeu de fabricaţie

Un concern chimic olandez a reuşit să îmbunătăţească considerabil rezistenţa fibrelor sale de polietilenă. Fibrele Dyneema SK 65 sînt deja fabricate industrial, cu o nouă tehnologie şi prezintă o rezistenţă la rupere cu 10% mai mare decît calitatea standard SK 60. Prin optimizarea parametrilor de fabricaţie se prevede o îmbunătăţire în continuare a calităţii.

Fabricaţia noilor fibre se realizează prin procedeul de filare a gelului format la dizolvarea moleculelor lungi de UHMV-PE într-un solvent volatil. După răcirea şi îndepărtarea solventului se trag fibre gelatinoase care apoi se tensionează. Moleculele structurate cristalin sînt orientate în direcţia lungimii fibrei.

Prin tensionare are loc o aranjare paralelă a moleculelor, ceea ce determină rezistenţa fibrei. Lungimea moleculei este un factor critic al procedeului. Cu cît molecula este mai lungă cu atît va fi mai ridicată rezistenţa fibrei, dar totodată creşte şi viscozitatea concentratului de polimer, ceea ce îngreunează procesul filării şi economicitatea procedeului.

O importanţă deosebită în cadrul procedeului revine duzei de filare şi parametrilor determinaţi de aceasta. Astfel, forţa de împingere, timpul de răcire a fibrei şi de îndepărtare a solventului au o mare influenţă asupra morfologiei fibrei.

Procedeul de filare în gel este prezentat grafic iar tabelar se prezintă comparativ rezistenţa diferitelor tipuri de fibre şi a unei fibre Dyneema SK 65.

Alături de rezistenţa ridicată la rupere (pe unitatea de greutate), noua fibră prezintă o mare rigiditate şi elasticitate. Datorită însuşirilor sale noua fibră îşi găseşte utilizarea în foarte multe domenii.

Plastverarbeiter, nr.12, 1991, p.46.

G.N.

Îmbătrînirea continuă, accelerată a cauciucului natural vulcanizat: Partea a 2-a: Rezultatele testelor îmbătrînirii la 40°

Sînt prezentate o serie de date referitoare la compoziţiile, regimul de vulcanizare şi rezistenţa la îmbătrînire pentru opt probe de "skim" cauciuc. La studierea comportării acestui tip de cauciuc la vulcanizare, se ţine seamă de influenţa a doi factori şi anume de conţinutul de acizi graşi naturali şi de conţinutul de proteine.

Caracteristicile de vulcanizare permit mărirea adausului cu pînă la 20 părţi phr de cauciuc "skim" la cauciucul natural, fără a mai adăuga ingredienţii obişnuiţi pentru viitoarea vulanizare. Acest cauciuc păstrează nivelul ridicat al proprietăţilor de vulcanizare.

Pentru produsele vulcanizate cu module comparabile, rezistenţa la îmbătrînire a cauciucului "skim" este superioară celei a cauciuçului natural normal, în ciuda prezenţei de pînă la 30 ppm a cuprului în compoziţia acestuia. Sînt prezente o serie de grafice şi tabele ce oglindesc calităţile şi comportarea la îmbătrînire a acestui tip de cauciuc.

Barken L.R., Rubber Developments, 44, nr.2-3, 1991, p.59.

S.C.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, sector VI, 77131, C.P. 12 – 202, telefon 37.25.93 sau 37.65.00 int 148, cont virament 301.45.07.01., B.C. Română, filiala sector VI.
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei.

SOFTCHIM S.A. JORDAN

Tehnoredactare computerizată

Camelia Pavelescu

IPAC

Str. Constantin Bosianu nr. 27-29 Bucuresti sector 4
Telefon: 41 09 74; 41 37 43; 41 30 08; Telex: 11841
Cont 30 14 10 501 BC filiala sector 4

AMBALAJUL VINDE MARFA

RECLAMA ESTE SUFLETUL COMERTULUI

- Unitate specializata in realizarea de ambalaje si actiuni de publicitate si reclama comerciala
- Avind o experienta de peste 20 de ani in productia de profil
- Incadrata cu specialisti de inalta calificare

REALIZEAZA PENTRU DUMNEAVOASTRA:

Ambalaje de prezentare din hirtii si cartoane intr-o paleta coloristica si gama sorto-tipo-dimensionala variata (cutii pliante, etichete, banderole, vignete, etichete autoadezive etc.).

Ambalaje din mase plastice (polistiren, polietilena, polipropilena, PVC etc.) prin procedeele de extrudere-suflare, injectie cu decorare exterioara prin marcaj la cald, imprimare serigrafica (flacoane 0,1 - 1 L, etui rosu de buze, borcane pentru creme, pudriere etc.).

Lucrari de prezentare si reclama:panouri publicitare,firme si casete luminoase, amenajari interioare, standuri la tirguri si expozitii, grafica publicitara, tiparituri de reclama (prospecte, cataloage, agende, calendare, servicii foto si xerox).

RETINETI:

Priceperea dvs. de a realiza produse de calitate este cel mai bine valorificata prin priceperea noastra de a vi le prezenta.

«PECO» S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE ROMÂNEȘTI

1992 JUN 25

- Societatea comercială "PECO" S.A. desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE PROPRII la INTERN prin depozite, prin tranzit și prin stații "PECO"
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin rețeaua proprie mărfuri și produse de fabricație românească, provenite din import sau preluate în consignație.
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.
- Societatea comercială "PECO" S.A. efectuează diferite activități de servicii.
- Societatea comercială "PECO" S.A prin secția proprie de Cercetare Proiectare execută studii și proiecte în domeniile:
  - depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere;
  - gospodăriri de carburanți și lubrifianți;
  - construcții și amenajări spații comerciale, camping, parcări;
  - S.T.E.-uri pentru locații de gestiune;
  - studii pentru vînzări și active;
  - consultanță și asistență tehnică de specialitate în domeniu.

Str. General Budișteanu
Nr. 11 bis, Sector 1,
București

E 1446

CHIMINFORM DATA S.A.

CONSERVAREA ENERGIEI IN PRELUCRAREA TITEIULUI
MARKETINGUL PRODUSELOR PETROLIERE
ELECTROZI PRINCIPIAL NOI PENTRU DETERMINARI ELECTROANALITICE
BIOREACTOARE
O AVARIE
CERCETARE CARBOPETROGRAFICA
METIONINA DIN DROJDIILE FURAJERE
ELECTROZI ION-SELECTIVI CU MEMBRANA

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICA
BIOTEHNOLOGIE
UTILAJ
MARKETING-MANAGEMENT
RECENZII

Bucuresti-Romania
mai-iunie 1992
vol. 43-pag. 201-332
Chm. Abs.:
RCBUAU 43(5 6)-201-332(1992)

5-6 '92

REVISTA DE CHIMIE

FONDATA IN ANUL 1949

CHIMINFORM DATA S.A.

Calea Plevnei nr.139, sector 6
77134 Bucuresti
Telefon: 37.22.01

REZOLVA PROBLEMA PUBLICITATII D-VOASTRA, PRIN RECLAME ADECVATE IN ...

REVISTA DE CHIMIE

MINISTERUL INDUSTRIEI
Departamentul Industriei Chimice şi Petrochimice

MINISTERUL ÎNVĂŢĂMÎNTULUI ŞI ŞTIINŢEI
Departamentul Ştiinţei

Bucureşti • România

REVISTA DE CHIMIE

mai – iunie 1992
vol. 43, pag. 201-332
Chem. Abs.:
RCBUAU 43 (5-6) 201-332 (1992)

COLEGIUL DE REDACŢIE

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)

RADU ACATRINEI; EMILIAN ANGELESCU; VIRGILIU BĂNCILĂ; GHEORGHE BRANIŞTE; VIORICA DOBRESCU; MIRCEA GHEORGHIU; ANDREI GRIGORESCU; EMIL GEORGESCU; IONEL HAIDUC; GRIGORE HARJA; VALERIU JINESCU; DUMITRU MARGHITA; LUCIAN MOŢIU; TEODOR MĂCEAN; ADRIAN MĂGUREANU; OLIVIU POPA; IOAN PREJMEREANU; MARIN RĂMNEANŢU; CORNEL TODIREANU; RODICA VÎLCU; RADU VLĂDEA; ION ZGÎIA; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); DOINA BARBOS (redactor de rubrică)

5 – 6

B. OLTEANU
Probleme actuale în prelucrarea ţiţeiului. VII. Evaluarea consumurilor energetice şi căi pentru conservarea energiei 205

A. STOICA
Marketing şi desfacere în domeniul produselor petroliere 216

I. SEBE şi D. NEGREA
Sinteze de coloranţi antrachinonici derivaţi de la acidul 1-amino-4-bromantrachinon-2–sulfonic (acid bromaminic) 222

N. BONCIOCAT, M. BORDA, E. PAPADOPOL şi L. BACIU
Metodă şi electrod-sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii. V. Cuplarea unui electrod - sumă cu un electrod redox în celule electrochimice conţinînd soluţii electrolitice cu amestecuri miscibile apă-solvent neapos 226

M. OLTEANU, L. BEJAN, N. GEORGESCU şi G. MOLDOVAN
Cercetări privind reducerea selectivă cu metanol a oxizilor de zinc şi de plumb din "pulberea albastră" 236

S. PETRESCU
Transferul de căldură la cristalizarea din topitură. II. Profilul temperaturii. Viteza de avansare a frontului de cristalizare 242

G. CRISTIAN
Influenţa substanţelor tensioactive asupra cineticii uscării 247

G. JINESCU şi V. LAVRIC
Intercondiţionarea dintre procesele fizico-chimice şi bioprocese în bioreactoare. Elemente de cinetică 252

C. PANAITESCU
Cercetarea carbopetrografică aplicată în industria cocsochimică 263

D. COSTACHE
Determinarea cinetică a vanadiului pentavalent prin reacţia dintre murexid şi bromat de potasiu 272

C. PĂLIVAN, D. RUGHINIŞ, G. CIOHODARU şi E. NICULETE
Studiul influenţei diverselor surse de contaminare cu cationi asupra stabilităţii unor soluţii injectabile prin spectrometrie de absorbţie atomică 275

C. STANCIU, D. CIOBANU şi C. LUPU
Determinarea fotocolorimetrică a metioninei din drojdiile furajere 279

M. PLENICEANU, N. MUREŞAN, V. MUREŞAN şi C. LUCA
Electrozi ion-selectivi cu membrană lichidă pentru Cu(II) pe bază de complecşi simpli şi micşti 282

A. PAVEL
Avarierea unui recipient cilindric vertical, cu funcţie de rezervor tehnologic, în circumstanţe de presurizare exterioară accidentală 287

Ş. TEODORESCU, V. NICOLAE şi A. LĂZĂRESCU
Analiza constructiv–funcţională a supapelor de respiraţie pentru rezervorul de presiune medie. Proiectarea unei supape realizabilă în România 297

Biotehnologie 305 • Brevete 235, 304 • Documentare 328 • Informaţii tehnico–ştiinţifice 321 • Marketing–Management 311 • Recenzii 225.

INHALT

B. OLTEANU

Gegenwärtige Probleme in der Bearbeitung des Erdöls. Bewertung der Energieverbräuche und der Mittel zur Speicherung der Energie 205

A. STOICA

Marketing und Vermarktung im Bereich der Erdölprodukte 216

I. SEBE, D. NEGREA

Synthese der Anthrachinonfarbstoffen, welche von der 1-amino-4-bromanthrachinon-2-sulfonsäure (Bromaminsäure) abgeleitet sind 222

N. BONCIOCAT, M. BORDA, E. PAPADOPOL, L. BACIU

Methode und Summenelektrode zur Bestimmung der Totalkonzentrazion der freien Ionen aus Lösungen. V. Kopplung eines Summenelektrods mit einem Redoxelektrode in elektrochemischen Zellen welche elektrolytische Lösungen mit mischbaren Mischungen Wasser-Lösungsmittel enthalten 226

M. OLTEANU, L. BEJAN, N. GEORGESCU, G. MOLDOVAN

Forschungsarbeiten betreffend die selektive Reduktion der Zinkoxyde und der Bleioxyde aus "Blaupulver" mit Methanol 236

S. PETRESCU

Übertragung der Wärme bei der Kritallisation aus der Schmelze. II. Temperaturverlauf. Vorzugsgeschwindigkeit des Kristallisationsfronts 242

G. CRISTIAN

Einfluss der oberflachenaktiven Stoffen auf die Kinetik der Trocknung 247

G. JINESCU, V. LAVRIC

Wechselwiskungen zwischen den phiysisch-chemischen Prozessen und den Bioprozessen in Bioreaktoren. Kinetikelemente 252

C. PANAITESCU

Karbopetrographische, in der koksochemischen Industrie angewandte Erforschung 263

SOMMAIRE

B. OLTEANU

Problèmes actuels dans le traitement du pétrole. Evaluation des consommations énergétiques et voies pour la conservation de l' énergie 205

A. STOICA

Marketing et vente au domaine des produits pétroliers 216

I. SEBE, D. NEGREA

Synthèse de colorants anthraquinoniques, dérivés de l' acide 1-amino-4-bromanthraquinon-2-sulfonique (acide bromaminique) 222

N. BONCIOCAT, M. BORDA, E. PAPADOPOL, L. BACIU

Méthode et électrode–somme pour la détermination de la concentration totale d' ions libres des solutions. V. Accouplement d'une électrode–somme avec une électrode redox en cellules électrochimiques contenant des solutions électrolitiques à mélanges miscibles eau-solvent nonaqueux 226

M. OLTEANU, L. BEJAN, N. GEORGESCU, G. MOLDOVAN

Recherches concernant la réduction sélective à méthanol des oxydes de zinc et de plomb de la "poudre bleue" 236

S. PETRESCU

Transfert de chaleur à la cristalisation de la coulée. II. Profile de la température. Vitesse d' avancement du front de cristallisation 242

G. CRISTIAN

Influence des substances tensioactives sur la cinétique du séchage 247

G. JINESCU, V. LAVRIC

Interconditionnement entre les processus physico-chimiques et les bioprocessus en bioréacteurs. Elements de cinétique 252

G. PANAITESCU

Recherche carbopétrographique appliquée dans l' industrie cokechimique 263

D. COSTACHE

Kinetische Bestimmung des polivalenten Vanadimus anhand der Reaktion zwischen Murexid und Kaliumbromat 272

C. PĂLIVAN, D. RUGHINIŞ, G. CIOHODARU, E. NICULETE

Studien betreffend den Einfluss der verschiedenen Kontaminationsquellen mit Kationen auf die Stabilität einiger Injektionslösungen durch Atomabsorbtionsspektrometrie 275

C. STANCIU, D. CIOBANU, C. LUPU

Photokalorimetrische Bestimmung des Methionins aus Futterhefen 279

M.PLENICEANU, N.MUREŞAN, V.MUREŞAN, C.LUCA

Ionselektive Elektrode mit Membran für Cu(II) anhand von einfachen und gemischten Komplexverbindungen 282

A.PAVEL

Betriebsstörung eines zylindrischen, senkrechten Behälters, welcher die Rolle eines technologischen Belälters hat, unter den Bedingungen der äußeren, zufälligen Pressung 287

Ş. TEODORESCU, V. NICOLAE, A. LĂZĂRESCU

Konstriktiv–funktionelle Analyse betreffend die Atmungsventile für Behälter für Mitteldruck. Entwuf für einen Ventil, welcher im Innland hergestellt werden kann 297

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassem, wenden Sie sich bitte an:

Revista de Chimie, R – 77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

D. COSTACHE

Détermination cinétique du vanadium pentavalent par la réaction entre murexide et bromate de potassium 272

C. PĂLIVAN, D. RUGHINIŞ, G. CIOHODARU, E. NICULETE

Etudes de l' influence de diverses sources de contamination à cations sur la stabilité de quelques solution injectables par la spéctrométrie d'absorbtion atomique 275

C. STANCIU, D. CIOBANU, C. LUPU

Détermination photocolorimétrique de la méthionine des levures fourragères 279

M.PLENICEANU, N.MUREŞAN, V.MUREŞAN, C.LUCA

Electrodes ion - sélectives à membrane pour Cu(II) à base de complexes simples et mixtes 282

A.PAVEL

Avarie d' un récipient cylindric vertical, à fonction de réservoire technologique, en circonstances de pressurisation extérieure accidentale 287

Ş. TEODORESCU, V. NICOLAE, A. LĂZĂRESCU

Analyse constructive–fonctionnelle des soupapes de respiration pour le réservoire de pression moyenne. Projection d'une soupape réalisable en Roumanie 297

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:

Revista de Chimie, R–77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12–202, România

CONTENTS

B.OLTEANU

Present-Day Problems in Crude Processing, Energetic Consumption Evaluations and Ways to Save Energy 205

A. STOICA

Petroleum Products Marketing and Sales 216

I. SEBE, D. NEGREA

Syntheses of Antraquinone Dyes Derived from the 1-Amino-4-Bromoanthraquinone-2-Sulphonic Acid (i.e. Bromoaminic Acid) 222

N. BONCIOCAT, M. BORDA, E. PAPADOPOL, L. BACIU

Method and Summing-Electrode for Determining the Total Free-Ions Concentration in Solutions. V. The Summing-Electrode Coupling to a Redox One in Electrochemical Cells Containing Electrolytic Solutions with Miscible Water-Nonaqueous Solvent Mixtures 226

M. OLTEANU, L. BEJAN, M. GEORGESCU, G. MOLDOVAN

Studies on the Methanol Selective Reduction of Zinc - and Lead Oxides from the "Blue Powder" 236

СОДЕРЖАНИЕ

Б.ОЛТЯНУ

Актуальные задачи нефтеперерабатывания. Оценка энергетических расходов и сохранение энергии 205

А.СТОЙКА

Маркетинг и торговля в области нефтевых продуктов 216

И. СЕБЕ и Д. НЕГРЕА

Синтез и антрохиноновые красители производные 1-амино-4-бромантрохинон-2 сульфоновый кислоты (бромаминовая кислота) 222

Н. БОНЧЁКАТ, М. БОРДА, Е. ПАПАДОПОЛ и Л. БАЧУ

Метод и электрод-сумма определения общей концентрации свободных ионов в растровах. Сцепление электрода-суммы с электродом редокс в электрохимических элементах с электролитическими растворами свешиваемых смесей воды-безводный растворитель 226

М. ОЛТЯНУ, Л. БЕЖАН, К. ДЖЕОРДЖЕСКУ и Г. МОЛДОВАН

Исследование селективного восстановления метанолом окисей цинка и свинца "синего порошка" 236

S. PETRESCU

Heat Transfer in Melting Crystallization. II. Temperature Profile. Advancing Speed of the Crystallization Front 242

G. CRISTIAN

Surfactants Influence upon the Drying Kinetics 247

G. JINESCU, V. LAVRIC

Physico-Chemical Processes Interactions with Bioprocesses in Bioreactors. Kinetics Elements 252

C. PANAITESCU

Carbopetrographical Research Applied to the Coke Chemical Industry 263

D. COSTACHE

Pentavalent Vanadium Kinetic Determination by the Murexide and Potassium Bromate Reaction 272

C. PĂLIVAN, D. RUGHINIŞ, G. CIOHODARU, E. NICULETE

AAS Studies on the Influence Various Cations Contamination Sources Have upon Certain Injectable Solutions Stability 275

C. STANCIU, D. CIOBANU, C. LUPU

Photocolorimetric Determination of Methionine in Fodder Yeasts 279

M. PLENICEANU, N. MUREŞAN, V. MUREŞAN, C. LUCA

Ion-Selective Electrodes with Luquid Membrane for Cu(II) Based on Simple and Mixed Complexes 282

A. PAVEL

Failure of a vertical Cylindric Receiver, Used as Process Tank, under Accidental External Pressure Circumstances 287

Ş. TEODORESCU, V. NICOLAE, A. LĂZĂRESCU

The Constructive-Functional Analysis of the Breather Valve for Medium Pressure Storage Tanks with the Concept and Design of Such a Valve 297

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:

Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12-202, România

С. ПЕТРЕСКУ

Теплоперенос кристализации расплава. II. Профиль температуры. Скорость продвижения кристаллизационного фронта 242

Г. КРИСТИЯН

Влияние поверхностноактивных веществ на кинетику сушки 247

Г. ЖИНЕСКУ и В. ЛАВРИК

Взаимодействие физико-химических и биопроцесов биореакторов. Кинетические элементы 252

К. ПАНАИТЕСКУ

Карбопетрографическое исследование в коксохимии 263

Д. КОСТАКЕ

Кинетическое определение пятивалетного ванадия ия реакцией мурексида с бромноватокислым калием 272

К. ПЭЛИВАН, Д. РУГИНИС, Г. ЧЁХОДАРУ и Е. НИКУЛЕТЕ

Изучение через ААС влияния разных источников заряжения катионами устойчивости некоторых инжектированных растворов 275

К. СТАНЧЮ, Д. ЧЁБАНУ и К. ЛУПУ

Фотоколориметрическое определение метионина фуражной дрожжи 279

М. ПЛЕНИЧЕАНУ, Н. МУРЕШАН, В. МУРЕШАН и К. ЛУКА

Ион-селективные электроды с оболочкой для Cu(II) на основе простых и смешанных комплексов 282

А. ПАВЕЛ

Авария цилиндрического вертикального сосуда в качестве технологического резервуара под внешнем случайным давлением 287

С. ТЕОДОРЕСКУ, В. НИКОЛАЕ, А. ЛЭЗЭРЕСКУ

Функционал—конструктивный анализ клапанов дыхания у бака среднего давления. Составление и проектирование клапана в стране 297

Желающие вступить в переписку авторами могут обращаться по следующему адресу:

Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

BUJOR OLTEANU

Probleme actuale în prelucrarea ţiţeiului

VII. Evaluarea consumurilor energetice şi căi pentru conservarea energiei

C.Z.:665.6

Refineries consume from 7 up to 20% of the crude oil being processed as thermal energy, electric energy and fuel. The rehabilitation of our crude oil processing industry makes necessary the modernization of refineries and the reduction of energetic consumptions. The article analyses the energetic consumption in refineries and points out the main means of energy conservation.

Нефтеперерабатывающие заводы потребляют между 7 и 20% всей перерабатываемой нефти в виде топлива, тепловой и электрической энергии. Для реабилитации нефтеперерабатывающей отрасли необходима модернизация, реконструкция и техническое перевооружение, а также сокращение удельнх расходов топливо-энергетических ресурсов. В статье анализируются энергетические расходы в процессах переработки нефти и главные пути для сохранения энергии.

Creşterile considerabile ale preţurilor energiei, care au survenit în ultimul timp, pun cu mai multă acuitate problemele de modernizare a rafinăriilor şi de conservare a energiei, în vederea reducerii preţului de cost şi a creşterii competitivităţii industriei noastre de prelucrare a ţiţeiului pe plan mondial. Consumurile energetice ale rafinăriilor, exprimate în ţiţei, sînt cuprinse între 7-20% faţă de ţiţeiul supus la prelucrare. Consumurile, în funcţie de gradul de adîncire a prelucrării, de nivelul tehnic al tehnologiilor şi al dotărilor, evaluarea consumurilor energetice în tone echivalente de combustibil convenţional, în condiţii optime de funcţionare, prezintă interes pentru aprecierea modului în care este folosită energia în diferite rafinării. În urma studiilor efectuate a rezultat că în majoritatea unităţilor din ţara noastră, consumurile energetice sînt sensibil mai mari decît în rafinăriile moderne, existente pe plan mondial, fiind necesare măsuri pentru reducerea acestora.

Capacitatea de a realiza modernizări pentru conservarea energiei depinde de numeroşi factori tehnici şi economici. Rezolvarea problemelor tehnice face necesară cunoaşterea cu exactitate a datelor termodinamice şi a proprietăţilor fizico-chimice ale substanţelor folosite în procesele de prelucrare. Evaluarea posibilităţilor de reducere a consumurilor trebuie să se bazeze pe studii de fezabilitate pentru fiecare rafinărie şi fiecare proces în parte.

Asigurarea mijloacelor financiare pentru realizarea lucrărilor este hotărîtoare pentru implementarea noilor tehnologii şi pentru reabilitarea industriei de prelucrare a ţiţeiului din ţara noastră.

(Nota VI a apărut în Rev. Chim. (Bucureşti), 42, nr. 1–3, 1991, p. 13

Dr. ing. BUJOR OLTEANU, Inginerie şi Proiectări Instalaţii Petroliere – S.A. – Ploieşti.

I. Modalităţi de exprimare şi de evaluare a consumurilor energetice

Pe baza studiilor de prognoză rezultă că ţiţeiul rămîne pînă la sfîrşitul acestui secol sursa principală de energie [1]. Măsurile de conservare a energiei în prelucrarea ţiţeiului presupun, în primul rînd, reducerea consumului de ţiţei pentru obţinerea aceloraşi cantităţi de produse comerciale cu valoare ridicată şi în al doilea rînd reducerea consumurilor energetice specifice (de combustibil, abur, energie electrică, apă de răcire), exprimate în kg cc/m^3 de materie primă supusă prelucrării.

Deşi nu există o metodă general recunoscută, cu care să se exprime relaţia dintre consumul de ţiţei, consumurile energetice şi valoarea energetică nou creată prin produsele petroliere obţinute, există mai multe modalităţi convenţionale pentru evaluarea consumurilor energetice ale instalaţiilor şi ale rafinăriilor.

Metoda cea mai frecvent folosită pentru evaluarea consumurilor energetice în funcţie de profilul rafinăriei a fost elaborată de Nelson W.L., care a stabilit coeficienţi de complexitate pentru fiecare instalaţie de prelucrare (tabelul 1), cu ajutorul cărora se calculează factorii medii de complexitate ai fiecărei rafinării şi care sînt corelaţi cu consumul energetic exprimat în tone echivalente de combustibil petrolier la o tonă de materie primă supusă prelucrării [2].

În funcţie de profilul rafinăriei, al factorilor de complexitate, Nelson, cu ajutorul graficelor din figura 1, pot fi determinate consumurile energetice la 1 tonă de ţiţei prelucrată în cele mai bune condiţii de funcţionare [3].

Cu adîncirea prelucrării ţiţeiului cresc factorii medii de complexitate, creşte valorificarea tonei de ţiţei supusă prelucrării şi totodată creşte consumul specific de energie [4].

Tabelul 1

COEFICIENŢII DE COMPLEXITATE AI INSTALAŢIILOR [2]

Distilare atmosferică	1	Distilare în vacuum	1
Cracare termică	1	Bloc în ulei	62
Reformare termică	3	din care:	
Reducere de vîscozitate	2	Dezasfaltare	5
Cocsare	5	Solventare	4,5
Cracare catalitică	5	Deparafinare	9
Reformare catalitică	5	Desuleiere	10
Alchilare	13	Rafinare prin absorbţie	6
Hidrorafinare	2	Hidrorafinare	2
Extracţie hidrocarburi aromate	21,2	Fabricare bitum	2

Întocmirea bilanţurilor energetice pe secţii, instalaţii şi utilaje, reprezintă o metodă de mare eficienţă şi cu cea mai largă aplicabilitate în industria de prelucrare a ţiţeiului. Un caz particular pentru prezentarea bilanţurilor energetice îl constituie întocmirea diagramei Sankey. Pentru exemplificare, în figura 2 se prezintă o diagramă Sankey pentru o instalaţie de desalinare electrică, distilare atmosferică şi de distilare în vacuum (DE + DAV), avînd o capacitate de prelucrare de 3,5 mil. ţiţei/an. Acest mod de prezentare a bilanţului pune în evidenţă pierderile (50% cu apa şi aerul de răcire, 24,5% cu gazele arse şi pierderile prin izolaţii etc.).

Diagrama Sankey are un caracter exclusiv cantitativ şi conform primului principiu al termodinamicii suma modificărilor de energie ale sistemului este egală cu zero.

Această metodă este mai puţin edificatoare în ceea ce priveşte posibilităţile de ameliorare a funcţionării instalaţiei.

Pentru rafinăriile din ţara noastră, factorii medii de complexitate şi consumurile energetice sînt prezentaţi în tabelul 2.

Pe baza indicilor specifici de consum ai instalaţiilor (exprimaţi în kg c.c./t de materie primă prelucrată), firma franceză "E.L.F. Aquitaine" calculează un indice total de consum în rafinăriile sale, denumit indice "Acorelf" şi care reprezintă suma indicilor specifici de consum ai instalaţiilor din profilul unei rafinării..

$$I_{Acorelf} = \sum_{i=1}^{n} I_i$$

Acest indice permite să se urmărească dinamica de reducere a consumurilor energetice în fiecare rafinărie.

De exemplu: la rafinăria din Donges acest indice a fost de: 219 kg c.c./t în anul 1978; 121,3 kg c.c./t în anul 1989; 120,5 kg c.c./t în anul 1990, iar în decursul ultimilor 13 ani reducerea consumurilor a fost de 45%.

Tabelul 2

Denumirea rafinăriei	Factor mediu de complexitate NELSON	Consum energetic kg cc/t
- VEGA S.A.	1,9	74
- PETROSUB S.A.	2,5	69
- DĂRMĂNEŞTI S.A.	3,5	100
- ASTRA S.A.	4,52	90
- STEAUA ROMÂNĂ S.A.	5,49	150
- PETROTEL S.A.	6,15	176
- PETROBRAZI S.A.	7,17	219
- ARPECHIM S.A.	7,25	221
- RAFO S.A.	7,94	194
- PETRO–MIDIA S.A.	10,13	260
Total prelucrare ţiţei în România	6,92	

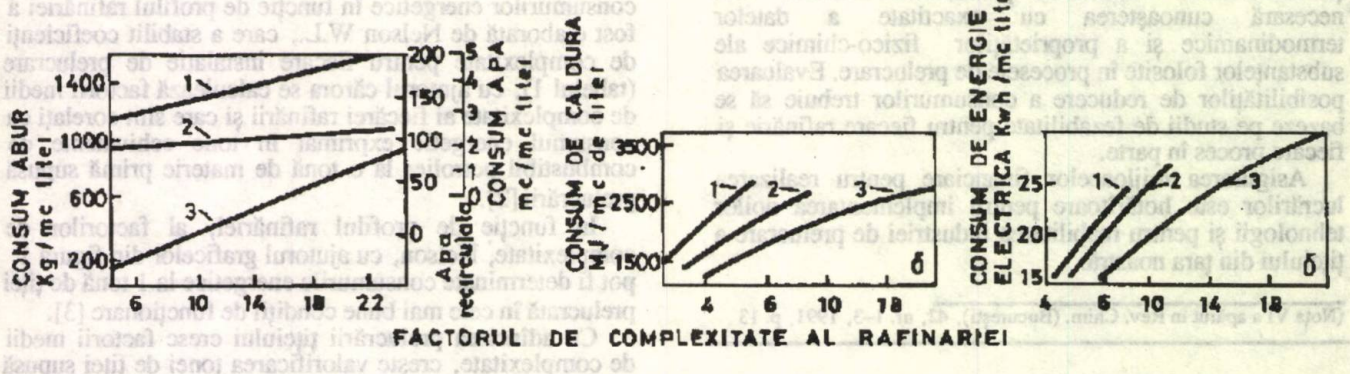


Fig. 1. Variaţia consumurilor specifice cu adîncirea prelucrării ţiţeiului (exprimată prin factorii de complexitate ai rafinăriilor Nelson [3]):
1–rafinării cu profil de combustibili; 2–rafinării cu profil de combustibili şi uleiuri; 3–rafinării cu profil de uleiuri

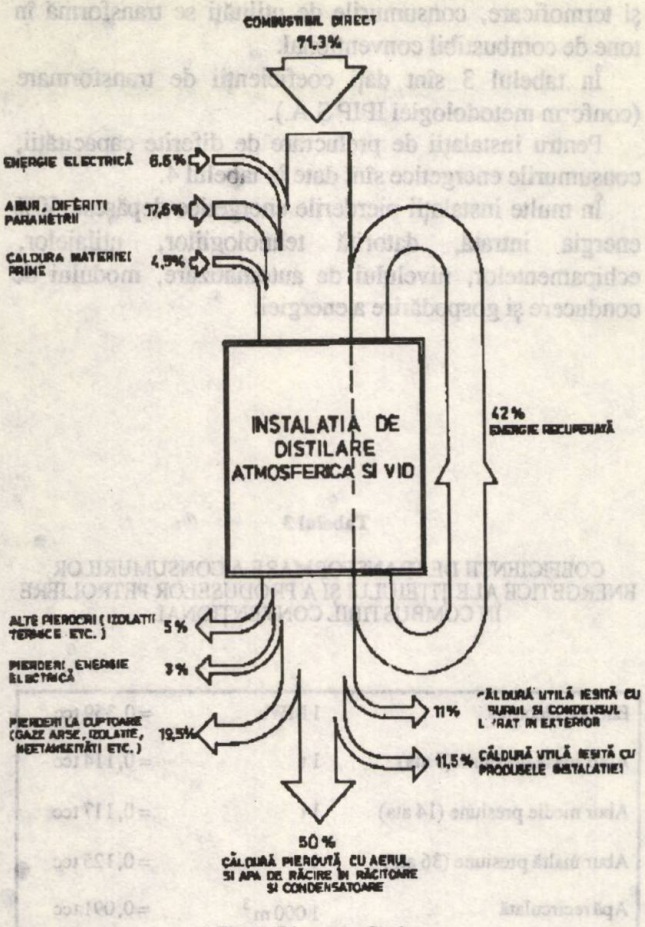


Fig. 2. Diagrama Sankey

Un mod de evaluare energetică mai complet, care permite şi analiza calitativă a fluxurilor calorice, este bazat pe analiza exergetică, bilanţurile - exergie-anergie se întocmesc considerînd şi principiul al doilea al termodinamicii (formulat ca lege a creşterii entropiei), evidenţiind posibilităţile reale de diminuare a pierderilor de energie.

$$\text{Energie} = \text{Exergie} + \text{Anergie}$$

(Expresia exergetică a primului principiu al termodinamicii). Conform celui de al doilea principiu al termodinamicii, transformarea anergiei în energie nu este posibilă. Energia din care nu se poate obţine lucrul mecanic reprezintă anergie.

II. Surse energetice şi consumuri energetice în instalaţiile de prelucrare a ţiţeiului

Pentru prelucrarea ţiţeiului rafinăriile consumă energie sub formă de combustibili, abur, energie electrică, apă de diferite calităţi şi la diferiţi parametri.

Structura consumurilor energetice diferă de la ţară la ţară, în funcţie de sursele de aprovizionare, de dotarea tehnică şi de preţurile de comercializare. În figura 3 se prezintă structura consumurilor energetice pentru prelucrarea ţiţeiului în România, Germania şi fosta URSS [5; 6].

Ca urmare a gradului ridicat de electrificare al rafinăriilor din ţara noastră, consumul de energie este mai ridicat decît la rafinăriile din Germania şi fosta URSS.

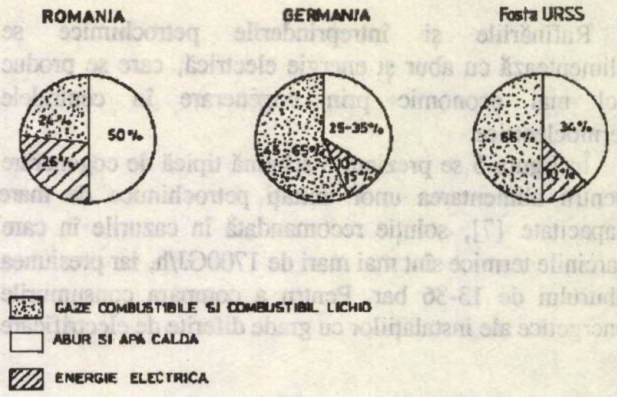


Fig. 3. Structura consumurilor energetice

Combustibilii reprezintă 24-65% din consumul energetic al unei rafinării şi se folosesc pentru încălzirea ţiţeiului şi a altor materii prime - la temperaturile necesare proceselor de separare sau conversie. Procentul 24-65%, în cazul rafinăriilor din ţara noastră se situează la limita inferioară, ca urmare a alimentării lor cu abur, în principal din exterior. După cum se poate constata din figura 4, temperaturile de încălzire pentru pricipalele procese tehnologice de prelucrare sînt cuprinse între 100 – 600°C.

Pentru încălziri la temperaturi moderate (100–200° C) se foloseşte aburul la diferiţi parametri care este utilizat, de asemenea, pentru antrenări de turbine, ca agent de stripare, agent de pulverizare a combustibililor la arzătoare, la ejectoare pentru realizarea vacuumului, cît şi pentru injecţii în ţevile cuptoarelor şi în conducte pentru evitarea cocsării acestora. Consumul de abur şi de apă caldă reprezintă între 25-50% din consumul energetic al unei rafinării.

Energia electrică este folosită în rafinării pentru antrenarea utilajelor dinamice (compresoare, suflante, pompe, ventilatoare, amestecătoare, filtre rotative, cristalizatoare etc.) pentru desalinarea electrică a ţiţeiului, la electrofiltre şi pentru iluminat. Consumul de energie electrică reprezintă între 10-26% din consumul energetic total al rafinăriei, exprimat în tcc.

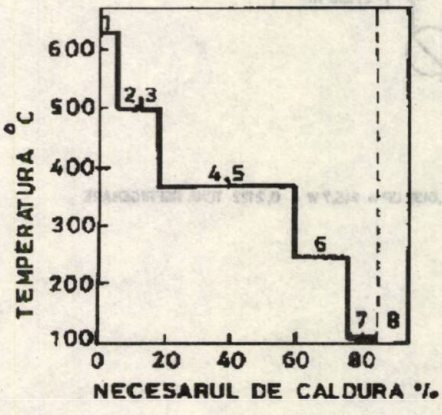


Fig. 4. Graficul reprezentînd necesarul de căldură la prelucrarea ţiţeiului [3]:
1–reformare catalitică, cracare catalitică; 2–cracare termică; 3–distilare în vid; 4–distilare la presiune atmosferică; 5–hidrofinare; 6–bloc de ulei; 7–termoficare; 8–căldură pierdută

Rafinăriile şi întreprinderile petrochimice se alimentează cu abur şi energie electrică, care se produc cel mai economic prin cogenerare în centralele termoelectrice.

În figura 5 se prezintă o schemă tipică de cogenerare pentru alimentarea unor unităţi petrochimice de mare capacitate [7], soluţie recomandată în cazurile în care sarcinile termice sînt mai mari de 1700GJ/h, iar presiunea aburului de 13-36 bar. Pentru a compara consumurile energetice ale instalaţiilor cu grade diferite de electrificare şi termoficare, consumurile de utilităţi se transformă în tone de combustibil convenţional.

În tabelul 3 sînt daţi coeficienţii de transformare (conform metodologiei IPIP S.A.).

Pentru instalaţii de prelucrare de diferite capacităţii, consumurile energetice sînt date în tabelul 4.

În multe instalaţii pierderile energetice depăşesc 50% energia intrată, datorită tehnologiilor, utilajelor, echipamentelor, nivelului de automatizare, modului de conducere şi gospodărire a energiei.

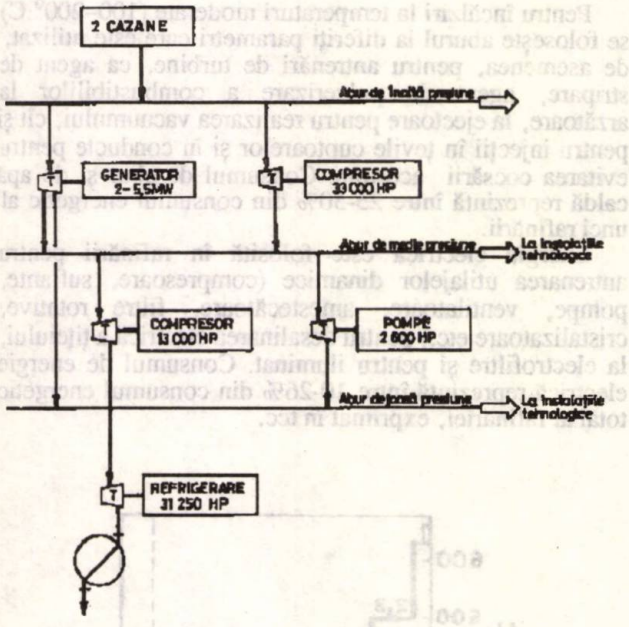


Fig. 5. Schema tipică de cogenerare

Tabelul 3

COEFICIENŢII DE TRANSFORMARE A CONSUMURILOR ENERGETICE ALE ŢIŢEIULUI ŞI A PRODUSELOR PETROLIERE ÎN COMBUSTIBIL CONVENŢIONAL

Energie electrică	1 MWh	= 0,359 tcc
Abur joasă presiune (5 ata)	1 t	= 0,114 tcc
Abur medie presiune (14 ata)	1 t	= 0,117 tcc
Abur înaltă presiune (36 ata)	1 t	= 0,125 tcc
Apă recirculată	1 000 m^3	= 0,091 tcc
Apă proaspătă	1 000 m^3	= 0,114 tcc
Apă dedurizată	1 000 m^3	= 0,220 tcc
Apă demineralizată	1 000 m^3	= 0,230 tcc
Aer tehnic	1 000 Nm^3	= 0,041 tcc
Aer instrumental	1 000 Nm^3	= 0,060 tcc
Azot	1 000 Nm^3	= 0,196 tcc
Gaz metan	1 t	= 1,15 tcc
Gaze de rafinărie	1 t	= 1,643 tcc
Păcură	1 t	= 1,36 tcc
Ţiţei	1 t	= 1,387 tcc
Petrol lampant	1 t	= 1,47 tcc
Motorină	1 t	= 1,45 tcc
Benzină	1 t	= 1,59 tcc
Gazolină	1 t	= 1,5 tcc
Frig 7 °C	1 Gcal	= 0,429 tcc
Cocs pe catalizator	1 t	= 1,1 tcc

– Echivalenţe teoretice	1 Gcal = 0,143 tcc 1 tcc = 8140 kW
– Randamentul cazanului	~0,825
– Echivalenţa reală	1 Gcal = 1,73 tcc

Tabelul 4

CONSUMURI ENERGETICE TIPICE LA PRINCIPALELE INSTALAŢII DE PRELUCRARE A ŢIŢEIULUI

Instalaţia	Debit de alimentare m^3/h	Consum energetic pe m^3 de materie primă		Proiecte, sursa bibliografică
		kg cc	kWh	
Distilare atmosferică	720	19,1	155,3	[9]
Distilare în vacuum	340	9,34	75,9	[9]
Desalinare electrică distilare atmosferică şi în vacuum	720	24,4	198,4	Petro – Midia
Hidrofinare benzină	210	31	252	Universal Oil Product (UOP)
Hidrofinare petrol	56	18,1	147,2	Rafinăria Banias Siria
Hidrofinare motorină	205	18,8	153	Rafinăria Baiji Irak (UOP)
Hidrodesulfurare distilat de vid	340	22,8	185,4	UOP
Hidrodesulfurare	108	25	203	[6]
Reformare catalitică (inclusiv fracţionarea gazelor)	63	128,8	1047	Petrotel
Cracare catalitică (inclusiv fracţionarea gazelor tip UOP)	160	81,2	660	Petro – Brazi
Reducerea de vîscozitate	78	70	569	Arpechim
Cracare termică	78	80,6	655	[3]
Cocsare întîrziată (fără fracţionare gaze)	109	94	764	Petro – Brazi
Dezasfaltare cu propan	36	81	658	Snam – Progetti
Solventare cu furfurol	29	67,8	551	Lummus
Deparafinare cu metil – etil – cetonă	21,5	81,2	660	Lummus
Extracţie hidrocarburi aromatice	60	146,2	1190	Petro – Midia
Separare BTX	35	31,6	257	Petro – Midia
Separare ortoxilen, etilbenzen	13	1019*)	8294*)	Petro – Midia
Separare paraxilen	48	3615*)	29426*)	Petro – Midia
Izomerizare xileni	36	31,6	257	Petro – Brazi
Izomerizare n-C_5	13	7,2	58	UOP
Desulfurare gaze şi recuperare sulf	55	489*)	3980*)	Petro – Midia
Separare n - parafine	14*)	1250*)	10175*)	Arpechim (UOP)

*) pe m^3 de produs finit obţinut

NOTĂ: Consumurile specifice reale diferă de la instalaţie la instalaţie în funcţie de calitatea materiei prime, de condiţiile de operare şi de nivelul tehnic al instalaţiilor.

III. Principalele surse de pierderi energetice în rafinării

1. *Cuptoarele*

Cuptoarele tehnologice consumă circa 3-4% din ţiţeiul supus prelucrării, în cazul rafinăriilor cu un grad relativ redus al conversiei (hidro-rafinare) şi ajung să consume relativ 10% din ţiţeiul supus prelucrării în rafinăriile cu procese de adîncire a prelucrării.

Din studiile efectuate a rezultat că 60% din cuptoare funcţionează cu exces de aer de peste 1,5, iar la 65% din cuptoare, temperaturile gazelor arse depăşesc 400° C [8], ceea ce conduce la importante pierderi de energie.

În figura 6 este dată relaţia dintre pierderile de căldură cu gazele arse, temperatura acestora şi excesul de aer.

Cantitatea de căldură pierdută la coş cu gazele arse, la ieşire din zona de convecţie a cuptorului se poate calcula cu relaţia:

$$Q_{g.a.} = B.G._{g.a.} J_{g.a.} 10^{-6}$$

în care:

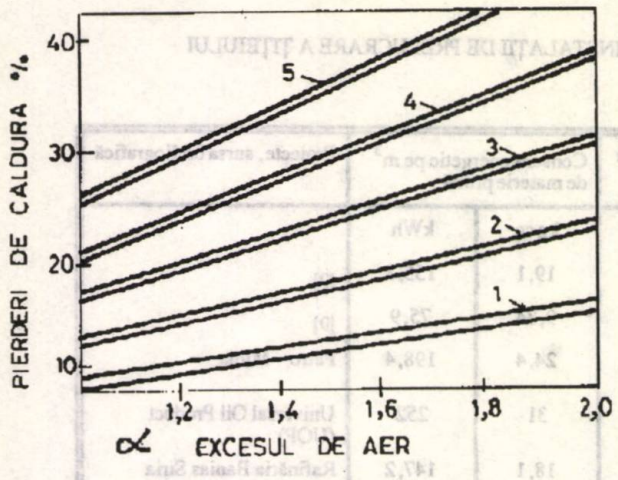


Fig. 6. Relaţia dintre pierderile de căldură cu gaze arse, temperatura acestora şi excesul de aer:
1–200°C; 2–300°C; 3–400°C; 4–500°C; 5–600° C

B este cantitatea de combustibil arsă în cuptor kg/h (în cazul în care se folosesc gaze combustibile în Nm^3/h).

$G_{g.a.}$ – cantitatea de gaze arse formate în urma arderii în kg / kg.

$J_{g.a.}$ – entalpia produselor de ardere la ieşirea din cuptor în kJ / kg.

$J_{g.a.}$ – se poate calcula cunoscînd coeficientul excesului de aer şi temperaturile produselor de ardere (θ):

$$J_{g.a.} = J_c^0 + (\alpha - 1) J_a^0$$

în care:

J_c^0 este capacitatea calorică (calculată) a produselor de ardere pentru $\alpha = 1$ şi temperatura (θ) în kJ / kg.

J_a^0 – capacitatea calorică a produselor de ardere pentru aerul de combustie teoretic necesar în kJ / kg.

α – coeficientul excesului de aer

2. *Pierderile ca urmare a detentei lichidelor şi a gazelor*

Potenţialul energetic al energiei pierdută ca urmare a detentei lichidelor şi a gazelor poate fi caracterizat prin destinderea izentropică ($dq = 0$), cazul ideal de detentă utilizat ca etalon.

Lucrul specific pierdut, care s-ar putea cîştiga în cazul în care lichidul s-ar destinde izentropic, este:

$$l = \left[0.0027 \left(P_1 - P_2\right)\right] / \rho$$

în care:

P_1 este presiunea lichidului purtător de energie la ieşirea din sistemul tehnologic MPa.

P_2 – idem la intrare în următorul sistem (în cazul eşapării în atmosferă P_2 = presiunea atmosferică) MPa.

ρ – densitatea lichidului, kg/m^3.

În cazul gazelor (vaporilor), lucrul pierdut:

$$l = \left(i_1 - i_2\right) / 3600$$

în care:

i_1 este capacitatea calorică înainte de laminare la presiunea P_1 şi la temperatura T_1 în kJ / m^3.

i_2 – idem, la sfîrşitul destinderii izentropice pînă la presiunea P_2 şi temperatura T_2 în kJ / m^3.

Temperatura gazelor T_2 la sfîrşitul destinderii izentropice:

$$T_2 = T_1 \left(P_2 / P_1\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

în care $\gamma = C_p / C_v$

Totalul energiei pierdute ca urmare a detentei:

$$Q = G \cdot l$$

în care:

G este debitul purtătorului de energie în kg / h [3].

Destinderea izentropică s-ar putea realiza în cazul în care atît lichidul, cît şi gazele ar trece prin maşini de expansiune (turbine, turboexpandere).

3. *Pierderi de căldură cu apa, aerul de răcire şi în mediul ambiant*

În cazul instalaţiilor neintegrate, în care produsele intermediare se condensează şi se răcesc pentru a fi depozitate în vederea reprelucrării, pierderile energetice pot ajunge la 50-60%. Căldura pierdută în aceste cazuri este de regulă căldură cu potenţial redus.

Căldura pierdută prin izolaţiile cuptoarelor şi ale utilajelor, care funcţionează la temperaturi ridicate, ajunge la circa 10%.

4. *Pierderi de energie datorită echipamentelor şi reţelelor de transport*

Performanţele reduse ale schimbătoarelor de căldură, randamentele scăzute ale unor utilaje dinamice, cît şi scăpările de abur prin neetanşeităţi, nefuncţionarea corespunzătoare a oalelor de condens şi izolaţiile necorespunzătoare constituie surse importante de pierderi de energie.

Cantităţile de căldură cedată mediului ambiant se calculează cu relaţia:

$$Q = K \cdot F \left(t_f - t_a\right)$$

în care:

K este coeficient de transmisie a căldurii, $w/m^2\ °C$

F – suprafaţa, m^2

t_f – temperatura fluidului (în cazul aparatelor izolate se introduce temperatura la exteriorul aparatului), °C

t_a – temperatura mediului ambiant, °C.

5. *Alte cauze de pierderi energetice*

Consumurile excesive de abur pentru stripare şi la ejectoare completează lista cu pierderile de abur.

Pierderi importante de energie se produc în cazul recirculărilor, opririlor şi pornirilor la intervale scurte de timp, funcţionării sub capacitate, funcţionării cu catalizatori dezactivaţi, nerespectării parametrilor de operare, neefectuării la timp a lucrărilor de întreţinere, revizii şi reparaţii, neasigurarea parametrilor de calitate

pentru materia primă, combustibil, abur, apă, chimicale etc.

IV. Principalele căi pentru conservarea energiei

Reducerea consumurilor energetice în industria de prelucrare a ţiţeiului în instalaţiile existente şi la proiectarea noilor obiective ocupă un loc central în preocupările proiectanţilor. Au fost elaborate numeroase studii şi proiecte, care au pus în evidenţă posibilităţile de reducere considerabilă a consumurilor, însă puţine din aceste proiecte au fost finanţate.

Căile de conservare a energiei pot fi clasificate în următoarele grupe principale:

1. Îmbunătăţirea tehnologiilor de prelucrare a ţiţeiului şi a condiţiilor de operare;
2. Îmbunătăţirea utilajelor, aparaturii şi a conducerii automate a proceselor;
3. Optimizarea sistemelor de asigurare cu utilităţi şi folosirea raţională a acestora;
4. Modernizarea şi completarea sistemelor de recuperare a energiilor secundare;
5. Îmbunătăţirea conducerii şi cointeresarea personalului de exploatare.

1. *Îmbunătăţirea tehnologiilor de prelucrare a ţiţeiului şi a condiţiilor de operare*

Instalaţii de tratare şi separare

Instalaţiile de desalinare electrică, distilaţie atmosferică şi în vacuum consumă circa 25% din consumul total al unei rafinării. În urma analizelor efectuate au fost puse în evidenţă pierderile de energie [9] şi au fost stabilite măsuri, care au permis reducerea consumurilor cu 30-37%.

Principalele măsuri adoptate au fost:

- desalinarea electrică în două trepte;
- înlocuirea talerelor cu clapeţi cu umplutură structurată;
- îmbunătăţirea schimbului de căldură (folosind conceptul Pinch Technology) [10];
- recuperarea căldurii din fluxurile de vîrf ale coloanelor şi mai buna integrare termică dintre materia primă şi produse;
- îmbunătăţirea sistemelor de realizare a vidului, inclusiv prin folosirea pompelor de vid;
- îmbunătăţirea utilajelor, aparaturii şi a conducerii procesului.

Dintre instalaţiile DAV, la care s-au introdus îmbunătăţiri tehnologice, se menţionează DE-DAV de la PETROMIDIA (la care consumurile specifice se reduc cu 29,4%, realizîndu-se şi o mărire de capacitate a instalaţiei cu 43%), la DAV-ul de la rafinăria Donges, Franţa, (cu o capacitate de prelucrare de 9 mil. t ţiţei/an), la o rafinărie de pe Coasta de vest a Statelor Unite, la care consumurile energetice au fost reduse cu circa 35%.

Aceste măsuri de modernizare, cît şi integrarea între instalaţiile din fluxul tehnologic, optimizarea amplasării talerului de alimentare, reducerea presiunilor de operare pe coloane, folosirea fluxurilor recirculate în diferite zone pe coloane, introducerea pompelor de căldură, conducerea optimă a fracţionării cu microprocesoare, sînt măsuri ce contribuie la optimizarea proceselor de separare cu importante reduceri de consumuri energetice.

În cazul proceselor de extracţie economii importante de energie s-au obţinut prin folosirea unor solvenţi mai selectivi. În cazul extracţiei hidrocarburilor aromatice prin înlocuirea dietilenglicolului cu tetraetilenglicol şi în cazul solventării uleiurilor prin înlocuirea fenolului cu N-metil-2-pirolidonă, consumurile energetice se reduc cu 20-30%.

În cazul dezasfaltării şi demetalizării cu propan-butan în regim supercritic (procedeul ROSE) prin recuperarea a 85-90% din solventul folosit la extracţie în separatorul de ulei, fără a mai necesita căldura latentă de vaporizare, reducerea consumurilor energetice depăşeşte 30% [11].

Economii energetice importante s-au obţinut şi prin înlocuirea unor tehnologii energointensive cu tehnologii moderne, ca de exemplu: separarea paraxilenului prin adsorbţie în loc de cristalizare şi separarea *n*–parafinelor pe site moleculare cu desorbţia în fază lichidă.

Instalaţii de conversie

În procesele termocatalitice de prelucrare a ţiţeiului s-au înregistrat progrese semnificative, ca urmare a realizării unor noi tipuri de catalizatori şi a realizării unor noi sisteme pentru conservarea energiei [12, 13].

Fabricarea unor catalizatori mai activi şi mai stabili bi şi polimetalici pentru reformarea catalitică, cît şi introducerea sistemelor de regenare continuă a catalizatorului, au permis reducerea presiunilor de lucru de la circa 40 bar pînă la 3,5 bar, a raţiilor de hidrogen: materie primă de la 8 la 2,4, ceea ce a contribuit la creşterea cifrei octanice a benzinelor, creşterea producţiei de hidrogen şi la reducerea consumurilor energetice [14].

Din figura 7 rezultă reducerea consumului de putere la compresorul de recirculare la o instalaţie care prelucrează 1 300 000 m^3 / an naphta din ţiţei Arabian, cu producerea de benzină cu COR 98 clear [15].

Eficienţa energetică a procesului de reformare catalitică se poate calcula cu următoarea relaţie [15]:

$$E_{ep} = \frac{\text{(Totalul energiei produse-utilităţile)}}{\text{Energia alimentării}} \quad 100$$

Dacă în cazul reformărilor catalitice la presiune înaltă eficienţa energetică calculată cu această relaţie este de 94,6, în cazul reformărilor, care folosesc catalizator de tip Rheniu E şi funcţionează la presiuni coborîte, aceasta creşte la 95,4 [15].

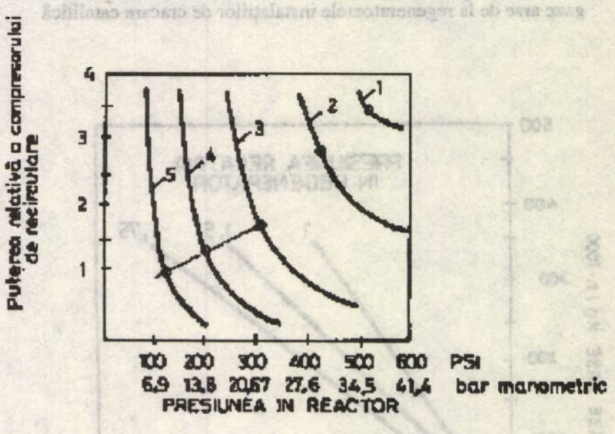


Fig. 7. Reducerea puterii compresorului de recirculare a hidrogenului la instalaţiile care folosesc catalizatori cu reniu (15):
1–catalizator cu 0,3% Pt în instalaţie de presiune ridicată; 2–catalizator cu 0,6% Pt în instalaţie de presiune înaltă; 3–catalizator cu reniu E în instalaţie de presiune înaltă; 4–catalizator cu reniu E în instalaţie de PSIG (13,8 bar); 5–catalizator cu reniu E în instalaţie de 125 PSIG (8,6 bar) (punctele de pe curbe indică domeniile în care catalizatorii pot funcţiona stabil la presiuni şi raţii de hidrogen materie primă corespunzătoare corelate cu puterea relativă a compresorului)

În instalaţiile de cracare catalitică tip fluid (FCC) în ultimii ani au fost realizate o serie de îmbunătăţiri, care au condus la creşterea eficienţei energetice a procesuliu prin:

- folosirea unor tipuri de catalizatori ultrastabili;
- scurtarea timpului de contact în conducta principală de alimentare (riser);
- hidrodesulfurarea materiei prime;
- introducerea turboexpanderului pe fluxul de gaze arse din regenerator;
- optimizarea arderii cocsului depus pe catalizator, inclusiv prin folosirea unor aditivi, care să favorizeze arderea la CO_2.

În figura 8 se prezintă schema tipică de introducere a turboexpanderului pe fluxul de gaze arse din regenerator [16].

Prin introducerea turboexpanderului la o instalaţie, avînd o capacitate de prelucrare de 1 mil. t / an, se produc 48 000 MWh / an.

În figura 9 se prezintă puterea disponibilă la axul turboexpanderului, în funcţie de cantitatea de gaze arse din regenerator [17].

În afară de reducerile consumurilor energetice, modernizarea instalaţiilor de cracare catalitică a permis să se prelucreze materii prime mai grele şi să se crească randamentul în benzină COR 93 [18].

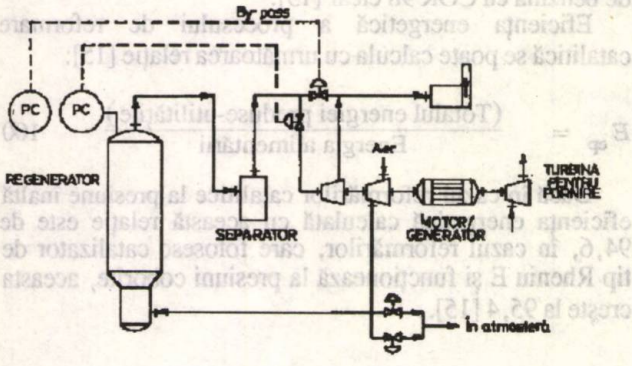


Fig. 8. Schema tipică de introducere a turboexpandoarelor pe fluxul de gaze arse de la regeneratoarele instalaţiilor de cracare catalitică

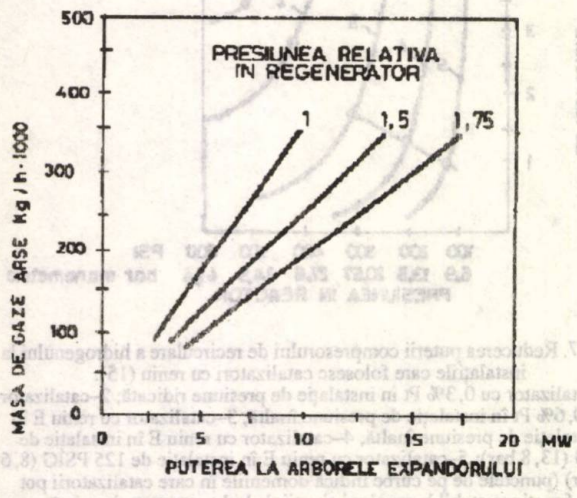


Fig. 9. Puterea disponibilă la arborele turboexpandorului pe fluxul de gaze arse din procesul FCC (17)

2. Îmbunătăţirea utilajelor, aparaturii şi a conducerii automate a proceselor

Majoritatea proiectelor pentru utilaje tehnologice statice şi dinamice au fost îmbunătăţite din considerente energetice, iar nivelul de automatizare a crescut inclusiv prin introducerea sistemelor avansate de control de tipul "Super inteligent expert System" [19].

Cuptoare şi cazane de abur

Îmbunătăţirea randamentelor la cuptoare şi cazane se poate realiza prin:

- Reducerea excesului de aer folosind arzătoare cu performanţe îmbunătăţite şi asigurînd controlul automat al arderii. În figurile 10 şi 11 se prezintă relaţia dintre eficienţa arderii şi excesul de oxigen [20].

În condiţiile unei arderi eficiente gazele arse trebuie să conţină 1-2% oxigen, iar conţinutul de CO nu trebuie să depăşească 150p.p.m. Realizarea acestor nivele asigură o reducere a consumului de combustibil pe un cuptor cu 50 000-200 000 $ / an.

- Reducerea temperaturii gazelor arse la coş pînă la circa 190° C în cazul cuptoarelor, care ard gaze naturale fără sulf, şi pînă la circa 210° C, în cazul folosirii unor combustibili lichizi. Această temperatură trebuie să fie cu circa 10-15° C mai mare decît punctul de rouă acid al gazelor arse.

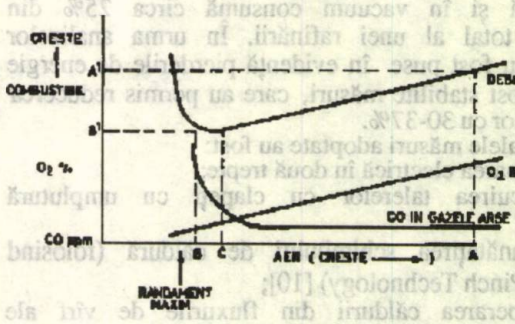


Fig. 10. Relaţie dintre eficienţa arderii şi compoziţia gazelor arse

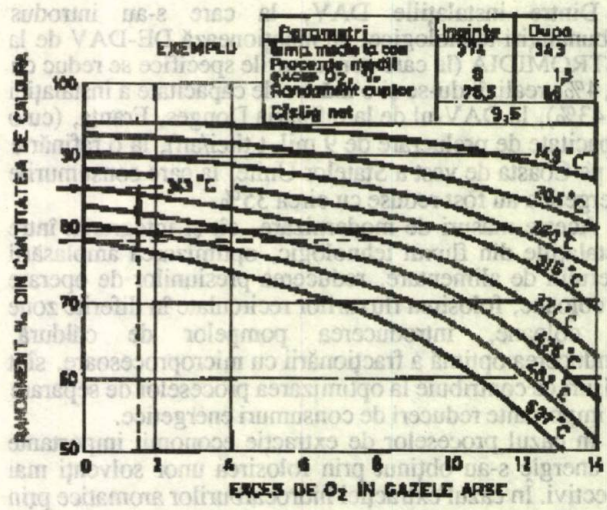


Fig. 11. Randamentul cuptorului în funcţie de excesul de oxigen

- Folosirea căldurii gazelor arse pentru încălzirea materiei prime contribuie la reducerea consumului de combustibil (la rîndul său, cu cît creşte temperatura materiei prime la intrarea în convecţie, cu atît temperatura gazelor arse la ieşire din convecţie creşte).

- Folosirea în convecţie a ţevilor cu suprafaţă extinsă reduce temperatura gazelor arse la coş cu circa 40° C faţă de cazul în care la acelaşi cuptor se folosesc în convecţie ţevi cu ţeavă lisă. Reducerea temperaturii gazelor arse la coş cu 20° C conduce la o economie de combustibil de 1-1,2%

Temperatura gazelor arse la coş se poate reduce şi prin recuperarea căldurii după ieşirea gazelor arse din zona de convecţie prin generare de abur sau pentru preîncălzirea aerului de combustie.

În cazul folosirii de combustibili reziduali lichizi, cuptoarele se prevăd cu suflătoare de cenuşă, care se folosesc pentru îndepărtarea depunerilor de pe ţevile din convecţie.

În cazurile în care au loc depuneri în ţevi, acestea măresc rezistenţa la transferul de căldură, fiind necesară decocsarea tuburilor.

- Etanşeizarea cuptorului pentru a nu trage aer fals şi folosirea unor materiale de izolaţie cu caracteristici îmbunătăţite (fibre ceramice), pot contribui la creşterea randamentelor cuptorului.

Aspirarea a 5% aer fals reduce randamentul unui cuptor cu circa 1%.

Realizarea măsurilor de modernizare a cuptoarelor, îmbunătăţirea tehnologiilor de ardere şi controlul automat al arderii pot asigura o creştere a randamentelor cuptoarelor cu cel puţin 10%.

Schimbătoare de căldură

Optimizarea recuperării căldurii de la fluxurile tehnologice calde, care trebuie răcite, la fluxurile reci, care trebuie încălzite, contribuie la reducerea consumurilor de abur şi combustibil.

Utilizarea tehnologiei "pinch" permite identificarea preliminară a funcţionării schimbătoarelor şi a cazurilor în care acestea sînt amplasate impropriu şi rearanjarea acestora în vederea optimizării schimbului de căldură.

Eficienţa schimbului de căldură depinde de coeficienţii de transmisie a căldurii, care se modifică în funcţie de mediile de lucru, materialele din care sînt confecţionate aparatele de schimb de căldură, tipul schimbătoarelor, vitezele de curgere etc.

Prin proiectare au fost luate măsuri pentru îmbunătăţirea performanţelor schimbătoarelor de căldură atît prin realizarea a noi tipuri de schimbătoare (cu suprafeţe extinse, spiralate, cu plăci şi rame etc.), cît şi prin îmbunătăţiri constructive la tipurile de schimbătoare de căldură clasice (îmbunătăţirea etanşării ţevilor, introducerea unor acceleratoare care să producă turbulenţă pe circuitul care limitează schimbul de căldură etc.).

În multe cazuri, în timpul exploatării, schimbul de căldură se înrăutăţeşte ca urmare a depunerilor ce se produc în ţevi şi /sau în manta. Aceste depuneri trebuie prevenite prin introducerea unor agenţi ,care să le împiedice, iar în cazurile în care acest lucru nu este posibil trebuie să se efectueze periodic curăţiri chimice sau mecanice. În toate cazurile, în care este posibilă curăţarea, fără a fi necesară demontarea aparatelor de schimb de căldură, este recomndabilă adoptarea acestor soluţii. Literatura de specialitate menţionează adoptarea unor soluţii de curăţare cu perii şi cu bile care permit curăţarea mai economică a aparatelor de schimb de căldură fără demontare [21].

Pentru personalul de exploatare se impune controlul sistematic al eficienţei schimbului de căldură şi efectuarea reparaţiilor, ori de cîte ori se constată neetanşeităţi.

Curăţarea schimbătoarelor trebuie efectuată periodic pentru a menţine coeficienţi ridicaţi de transfer de căldură.

Utilaje dinamice

Consumurile pentru pompări de produse şi pentru comprimări de gaze depăşesc 15% din consumurile energetice ale unei rafinării şi diferă de la rafinărie la rafinărie, în funcţie de soluţiile adoptate.

Pierderile de energie în ciclul primar de transformare termică depăşesc 50%, iar pierderile de energie în procesele de prelucrare şi în echipamentele electrice sînt de 5-20%.

Reducerea acestor pierderi la limita lor inferioară necesită îmbunătăţiri în proiectare şi exploatare, dintre care cele mai importante sînt:

- adoptarea schemelor de amestec în linie, evitarea recirculărilor şi a reprelucrării unor produse neconforme;
- alegerea pompelor, compresoarelor şi ventilatoarelor pentru a funcţiona cu randamente maxime;
- reducerea numărului de opriri şi porniri şi creşterea ciclurilor de funcţionare ale instalaţiilor;
- pentru reducerea consumurilor de energie la consumatorii, la care sarcinile variază mult în timp, trebuie să se folosească motoare cu viteze variabile (prin introducerea convertizoarelor de frecvenţă) sau să se folosească turbine în cazurile în care aburul poate fi obţinut la un preţ convenabil;
- pentru instalaţiile în care se lucrează la presiuni ridicate, iar fluidele sînt destinse, se recomandă introducerea unor turboexpandere care să recupereze energia.

La reducerea consumurilor energetice poate contribui şi optimizarea traseelor de conducte, prin alegerea diametrelor conductelor şi a traseelor, astfel încît parametrii de lucru ai utilajelor dinamice să necesite cheltuieli de exploatare cît mai reduse cu valori de investiţii în limite acceptabile.

Există programe de calcul, care permit să se optimizeze proiectele pentru sistemele de conducte, astfel încît soluţiile tehnico-economice să fie optime, iar sistemele să prezinte siguranţă în funcţionare.

Utilaje statice

La coloane, vase, rezervoare s-au realizat o serie de îmbunătăţiri prin proiectare pentru reducerea pierderilor de presiune, prin folosirea umpluturilor în locul talerelor, pentru mai buna etanşare şi evitarea pierderilor de componenţi volatili în faclă sau în atmosferă (introducerea sistemelor îmbunătăţite de etanşare, prin protecţii interioare pentru creşterea fiabilităţii şi a ciclului de funcţionare între două revizii).

Îmbunătăţirea soluţiilor constructive la răcitoarele cu apă pentru evitarea pătrunderii produselor petroliere în apa de răcire şi efectuarea lucrărilor de întreţinere şi reparaţii pentru a asigura răcirea corespunzătoare a produselor şi menţinerea calităţii apei de răcire.

3. *Optimizarea sistemelor de asigurare cu utilităţi şi folosirea raţională a acestora*

Sistemele de utilităţi cuprind:

- alimentarea cu energiei electrică;
- reţele de abur şi condens;
- alimentarea cu combustibili;
- alimentarea cu apă şi gospodărirea apei recirculate;
- alimentarea cu aer tehnic şi instrumental;

Producerea de energie electrică şi abur

Producerea combinată de energie electrică şi abur în ciclu de termoficare (cogenerare) reprezintă soluţia cu eficienţă maximă, respectiv cu consum minim de combustibil, raportat la cele două categorii de energie furnizată.

După expansiunea aburului în turbogeneratoare producătoare de energie electrică, acesta este utilizat pentru încălziri.

Pentru viitor se studiază posibilităţile de alimentare a rafinăriilor cu energie produsă în centrale termonucleare, folosind reactoare de temperatură înaltă, răcite cu gaze [6]. Autorii articolului evidenţiază următoarele avantaje pentru această alternativă de alimentare cu energie:

- un grad înalt de siguranţă;
- posibilitatea de a furniza agenţi termici cu temperaturi ridicate, abur şi energie electrică;
- flexibilitate ridicată în schimbarea sarcinii;
- echipamente compacte
- reducerea poluării (eliminarea emisiilor de compuşi cu sulf şi CO_2).

În figura 12 se prezintă schema de principiu a unei centrale nucleare, care cu 2 grupuri de 200 MW poate alimenta o rafinărie cu capacitate de prelucrare de 6-7 mil. t ţiţei/an.

Folosirea raţională a utilităţilor

Folosirea raţională a aburului necesită un control riguros al consumurilor la utilizatori. În cazul rezervoarelor şi al vaselor, la care temperaturile de depozitare sînt variabile, în funcţie de congelarea produselor depozitate, trebuie să se prevadă încălziri intermitente.

În cazurile în care perioada de depozitare a produselor în rezervoare este mică (cîteva zile) pot fi oprite încălzirile. Una din sursele cele mai mari de pierderi de abur o constituie oalele de condens.

Luate în parte, oalele de condens au pierderi mici, dar există sute de astfel de oale care nu se închid şi astfel se pierde abur în liniile de condens.

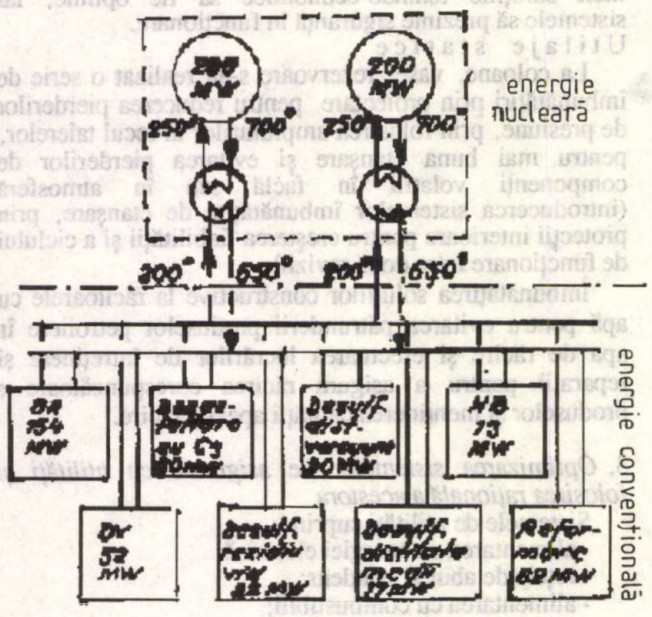


Fig. 12. Schema de principiu pentru alimentarea instalaţiilor de prelucrare a ţiţeiului cu energie produsă în reactoarele termonucleare

Verificarea periodică a oalelor de condens şi înlocuirea celor care nu funcţionează corespunzător poate contribui la reducerea pierderilor de abur. Totodată, trebuie extinsă gama de fabricaţie a oalelor de condens şi asimilate noi tipuri mai perfecţionate. În multe cazuri, însoţitorii pentru liniile de proces sînt necesari numai noaptea sau în timpul sezonului rece. Sistemele de însoţitori cu abur nu pot răspunde rapid la schimbările temperaturii mediului ambiant şi sînt lăsate în funcţiune în continuare risipindu-se energia. Ca alternativă, se pot monta însoţitori electrici, care pot fi controlaţi mult mai uşor la schimbările de temperatură ale mediului ambiant.

În toate cazurile în care există fluxuri, care sînt răcite cu utilităţi la temperaturi, la care recuperarea căldurii utile este economic posibilă, trebuie să se adopte măsurile necesare pentru a se elimina aceste pierderi de energie.

Costul energiei electrice este fixat adesea în baza cererii de vîrf. Minimalizînd această cerere prin folosirea turbinelor de rezervă pe gaze, se pot realiza economii importante la consumurile globale de putere pe întreaga instalaţie.

Apa de răcire generează pierderi importante în cazurile în care temperatura şi calitatea apei sînt necorespunzătoare.

Turnurile de răcire pot fi modernizate prin înlocuirea părţilor interne în vederea îmbunătăţirii distribuţiei, avînd drept rezultat temperaturi mai scăzute la apa rece recirculată.

Distribuirea corespunzătoare a apei cu temperatura cea mai scăzută la aspiraţiile compresoarelor şi la condensatoarele produselor de vîrf ale coloanei are efecte favorabile pentru conservarea energiei atît ca urmare a evitării pierderilor de gaze în sistemele de faclă, cît şi prin răcirea produselor, care sînt dirijate la rezervor la temperaturi mai scăzute.

Recuperarea hidrogenului şi a fracţiunii etan-propan din gazele combustibile poate contribui la o mai bună valorificare a acestora şi la reducerea consumului de gaz metan (pentru a produce hidrogenul necesar în procesele de hidrogenare).

Consumul raţional şi controlat al utilităţilor poate contribui la conservarea energiei în rafinării.

Introducerea sistemului de control centralizat automat, folosind computere, a condus la obţinerea unor economii în primul an de funcţionare de 0,49$ la 1$ investit, ceea ce presupune o recuperare a investiţiilor în circa 25 de luni [21].

4. *Modernizarea şi completarea sistemelor de recuperare a energiilor secundare*

Principalele căi prin care energia este pierdută în industria de prelucrare a ţiţeiului sînt:

- cu gazele arse la coşurile cuptoarelor;
- cu fluidele care se răcesc în răcitoare cu apă sau cu aer;
- cu aburul de joasă presiune eşapat în atmosferă;
- prin pierderile de condens în canalizare;
- prin pierderile de căldură în mediul ambiant;

Cu cît temperatura acestor surse de căldură scade şi se apropie de temperatura mediului ambiant, cu atît valoarea energiilor secundare scade. Resursele energetice secundare, cu potenţial energetic scăzut, reprezintă 50-60% din totalul energiei utilizate [3]. Pentru utilizarea energiilor secundare s-au realizat o serie de recuperatoare, atît pentru preluarea căldurii din gaze şi fluide cît şi pentru diminuarea pierderilor.

Pentru recuperarea căldurii cu potenţial energetic scăzut s-au introdus pompe de căldură prin compresie şi prin absorbţie.

Schema simplificată a unei asemenea instalaţii este prezentată în figura 13.

Schemele cu sistem de absorbţie (în loc de compresor) sînt mai simple, nu necesită utilaje dinamice şi etanşări speciale.

În aceste scheme se foloseşte un agent termic intermediar (bromură de litiu).

Durata de recuperare a investiţiei este de circa 2 ani în cazul schemelor cu pompe de căldură prin absorbţie, iar în cazul pompelor de căldură prin compresie de 3-8 ani.

Recuperarea la maximum a frigului în instalaţiile, care lucrează la temperaturi scăzute şi reducerea necesarului de agenţi frigorifici reprezintă, de asemenea, una din principalele căi de conservare a energiei.

5. Îmbunătăţirea conducerii şi cointeresarea personalului de exploatare pentru economisirea energiei

Varvalin consideră: "Oamenii, procesele şi produsele obţinute ca fiind cele trei domenii de importanţă vitală pentru industria de prelucrare a ţiţeiului" [22].

Problemele privind managementul sînt de importanţă primordială şi în ceea ce priveşte conservarea energiei.

Schimbările majore, în ceea ce priveşte economisirea energiei, încep cu realizarea şi introducerea noilor proiecte, care trebuie să fie susţinute de conducerile rafinăriilor şi de cei care trebuie să aprobe finanţarea noilor proiecte. Steinmeyer evidenţiază cîteva din problemele de conducere, care pot contribui la asigurarea conservării energiei şi care ar putea fi următoarele [23] :

- progresele se realizează prin proiecte, nu prin afişe;
- susţinerea proiectelor de către conducerile unităţilor;
- înţelegerea a ceea ce se pierde şi a motivelor acestor pierderi;
- evaluarea pierderilor şi a economicităţii, în dolari;
- promovarea schimbărilor, care sînt eficiente şi stimularea celor care le realizează, în măsură să aducă alte propuneri de schimbări.

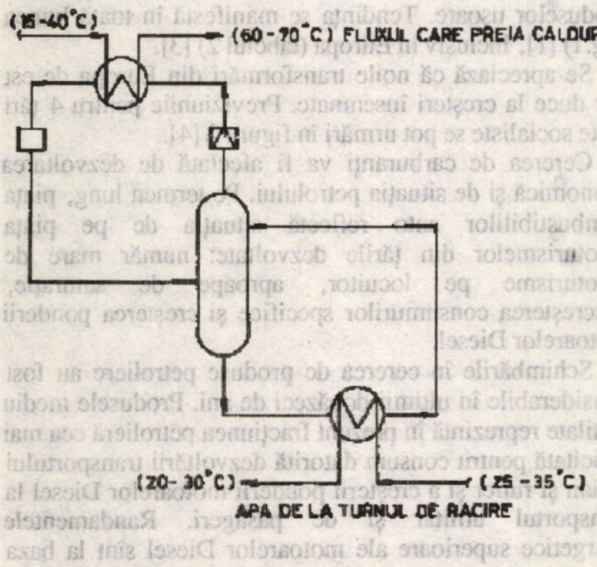


Fig. 13. Sistem de recuperare a căldurii cu potenţial energetic scăzut folosind pompe de căldură

Concluzii

Măsurile pentru conservarea energiei se înscriu cu prioritate în cadrul acţiunilor de modernizare şi reabilitare a industriei de prelucrare a ţiţeiului din ţara noastră.

Conservarea energiei în prelucrarea ţiţeiului presupune, atît măsuri pentru reducerea consumului de ţiţei pentru producerea aceloraşi cantităţi energetice, cît şi prin reducerea consumurilor energetice specifice.

Prin promovarea metodelor moderne de conducere şi alocarea fondurilor necesare, urmează a fi promovate proiectele pentru îmbunătăţirea tehnologiilor de prelucrare a ţiţeiului, înlocuirea echipamentelor cu consumuri energetice ridicate şi optimizarea funcţionării instalaţiilor prin introducerea sistemelor moderne de recuperare a energiilor secundare şi de conducere automată cu calculatoare de proces.

Bibliografie

1. OLTEANU, B., Rev. Chim., (Bucureşti), **41**, nr.2, 1990, p.113
2. NELSON, W.L., Energy requirements, Oil and Gas Journal, **72**, 24, 1974, p.73
3. GOLOMSTOK, L.I. şi HALDEI, K.Z., Snijenie potreblenia energhii v protessah pererabotki nefti, Moskva, Himia, 1990
4. OLTEANU, B., Rev. Roum. Chim., **34**, nr.1, 1989, p.232
5. SOKOLOV, E.I. şi BRODIANSCHII, V.M., Energeticeskie osnovî transformaţii tepla i protessov ohlojdeniia, Moskva - Energoizdat, 1981, p.320
6. SCHAD, M., RAUD, E., FOIGIN, E. şi ROMANOVA, E. "How nuclear reactors can supply heat for the HPI" - Hydroc. Process., **70**, nr.3, 1991, p.120 c - 120 N
7. HALLMAN, D.W., "Save Energy by Cogeneration" /Energy Management Handbook - Gulf Publishing Company - Houston, London, Paris, Tokyo - 1979, p.221
8. HALDEI, K.Z. Povîşenie effectivnosti ispolzovaniia toplivno energheticeskih resursov v neftepererabatîvaiuşciei i neftehiniceskoi promîşlennosti, Moskva, Neftehim, 1986, p.65
9. SIEGELL, J.H., Analyzing process energy efficiency", Hydroc. Process, **70**, nr.3, 1991, p.55
10. ROSSITER, A.P., RUTKOWSKI, M.A. şi Mc MULLAN, A.S. "Pinch technology identifies process improvements" Hydroc. Process., **70**, nr.1, 1991, p.63.
11. NELSON, R.S., şi ROODMAN, G.R., Rose Supercritical Fluid Technology presented at the 1985 Spring AICHE Meeting Houston Texas
12. OLTEANU, B., Rev. Chim., (Bucureşti), **41**, nr.5-6, 1990, p.414
13. OLTEANU, B., Rev. Chim., (Bucureşti), **41**, nr.9, 1990, p.688
14. MAYERS, A.R., "Handbook of Petroleum Refining Processes", Mc.Graw - Hill Book Co New York, 1986
15. HUGHES, T.R. ş.a. "To save Energy when Reforming", Energy Management Handbook - Gulf Publishing Company Houston, London, Paris, Tokyo - 1979, p.113
16. MILLAR, G., "Use of Turbo - expanders with FCC" Energy Management Handbook Gulf Publishing Company Houston, London, Paris, Tokyo, 1979, p.124
17. Starr Chauncey "Ultimate Conservation Requires Fresh Approach to Resource Use" Energy Management Handbook Gulf Publishing Company Houston, London, Paris, Tokyo, 1979, p.6
18. OLTEANU, B., Rev. Chim., (Bucureşti), **41**, nr.10, 1990, p.778
19. x x x Hydroc. Process., **70**, nr.9, 1991, p.94
20. LEONARD, D.J., şi KEHOE, T.J., Technology Oil and Gas Journal, 21, Sept, 1981, p.134
21. x x x Hydroc. Process., **70**, nr.9, 1991, p.57
22. VERVALIN, C.H., Hydroc. Process., **70**, nr.1, 1991, p.13
23. STEINMEYER D., Hydroc. Process., **69**, nr.8, 1970, p.57

Intrat în redacţie: 12.XII.1991

ADRIAN STOICA

Marketing şi desfacere în domeniul produselor petroliere

C.Z.: 658.5:665.5

The petroleum products market has experienced important transformations under the impact of the seventies and eightics crises, as well as of steps taken towards the environmental protection. Thus, a so-called rationalization of the selling points took place, these being turned into real mini-markets, according to the "Convenience Store" type shops in the United States. This paper aims at reviewing some of the actual trends prevalent on the petroleum product markets.

Превращение мира нефтевых продуктов под действием кризиса 70-80 годов и мер защита натуральной среды. Рационализация продажи и её превращение в минимаркет. В качестве модели служила нефть магазина "Convenience Store" из США. Статья представляет некоторые направления в области продажа нефтевых продуктов.

Crizele petroliere din anii '70 şi '80 au schimbat faţa industriei petroliere mondiale. Era normal ca aceste modificări să afecteze şi sistemele de desfacere şi reţelele de distribuţie a produselor petroliere. S-a produs în acest sens o raţionalizare a prezenţei pe piaţă şi o transformare a staţiilor „Service" în adevărate centre comerciale integrate. Piaţa petrolieră este confruntată, în prezent, cu trei probleme importante:

-reducerea poluării atmosferice şi legată de aceasta asigurarea cantitativă şi calitativă a unor combustibili „reformulaţi";

-raţionalizarea structurilor de desfacere şi a reţelelor;

-diversificarea comercializării prin oferirea unor servicii necomerciale şi a unor activităţi de marketing în staţiile de distribuţie.

Este util de cunoscut în acest sens unele din realizările recente.

I. Cererea de carburanţi

Strategiile naţionale din domeniul energiei, în toate ţările prevăd reducerea dependenţei de petrol [1]. Conservarea energiei şi înlocuirea petrolului cu alte surse de energie are drept obiect specific înlocuirea petrolului pentru încălzitul casnic sau industrial şi folosirea produselor petroliere în transporturi şi petrochimie. Pe plan mondial proporţia a scăzut de la 54% în 1973, la 42% în 1990 şi se estimează ca la sfîrşitul secolului ponderea produselor petroliere, utilizate pentru încălzire, să fie în jurul a 35% din cererea mondială de petrol (tabelul 1) [1].

Dr. ing. ADRIAN STOICA, PECO – S.A. – Bucureşti

Cererea de combustibili pentru transporturi va continua să crească ca urmare a creşterii cererilor mondiale de petrol. Petrochimia, care consumă în prezent o mică cantitate din totalul hidrocarburilor (6% în Statele Unite, în anul 1990), va fi după 2010, unul dintre principalii beneficiari, datorită aportului important pe care îl are la realizarea venitului naţional brut în unele ţări (cele 6% hidrocarburi consumate de petrochimia S.U.A. aduc acelaşi aport la realizarea venitului naţional brut, ca restul de 94%) [2].

Consumul de produse petroliere a evoluat şi va continua să evolueze în sensul creşterii ponderii produselor uşoare. Tendinţa se manifestă în toată lumea (fig.1) [1], inclusiv în Europa (tabelul 2) [3].

Se apreciază că noile transformări din Europa de est vor duce la creşteri însemnate. Previziunile pentru 4 ţări foste socialiste se pot urmări în figura 2 [4].

Cererea de carburanţi va fi afectată de dezvoltarea economică şi de situaţia petrolului. Pe termen lung, piaţa combustibililor auto reflectă situaţia de pe piaţa autoturismelor din ţările dezvoltate: număr mare de autoturisme pe locuitor, aproape de saturaţie, descreşterea consumurilor specifice şi creşterea ponderii motoarelor Diesel.

Schimbările în cererea de produse petroliere au fost considerabile în ultimii douăzeci de ani. Produsele mediu distilate reprezintă în prezent fracţiunea petrolieră cea mai solicitată pentru consum datorită dezvoltării transportului aerian şi rutier şi a creşterii ponderii motoarelor Diesel la transportul utilitar şi de pasageri. Randamentele energetice superioare ale motoarelor Diesel sînt la baza acestor creşteri. Dezvoltările se manifestă în toate ţările după cum se arată în figura 3 [5] şi tabelul 3 [3].

Tabelul 1

EVOLUȚIA MONDIALĂ A PIEȚELOR DE PETROL [1]

	mil. t			
	1973	1980	1990	2000
Transporturi	1010	1180	1450	1750 – 1900
Produse petrochimice	125	130	175	250 – 275
Alte utilizări neenergetice	155	160	180	200 – 225
Combustibili de încălzire	1510	1555	1315	1200 – 1300
TOTAL	2800	3025	3120	3400 – 3700
Cotă parte a combustibilului de încălzire	54	51	42	35

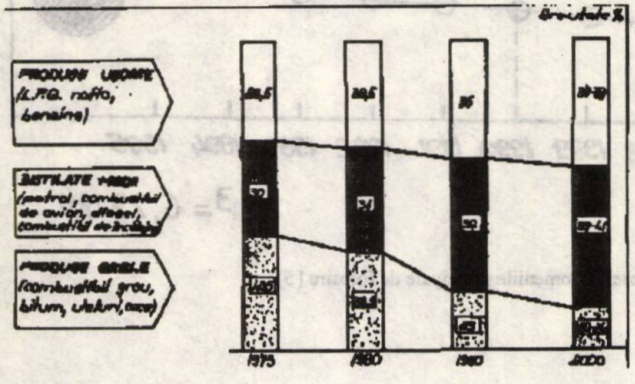


Fig. 1. Evoluția structurii cererii mondiale de petrol [1]

Tabelul 2

CONSUMUL DE PRODUSE PETROLIERE ÎN EUROPA [3]

	1986		1989	
	mil. t	%	mil. t	%
GPL (baze petroliere lichefiate)	18	3,5	19	3,6
Benzină	106	20,4	118	22,4
Combustibil de aviație	21	4,0	26	4,9
Motorină	197	38,0	195	37,0
- rutieră (transport)	(79)	(15,2)	(99)	(18,8)
- încălzire	(118)	(22,8)	(96)	(18,2)
Combustibil greu	88	17,0	84	16,0
Altele	89	17,1	85	16,1
TOTAL	519	100,0	527	100,0

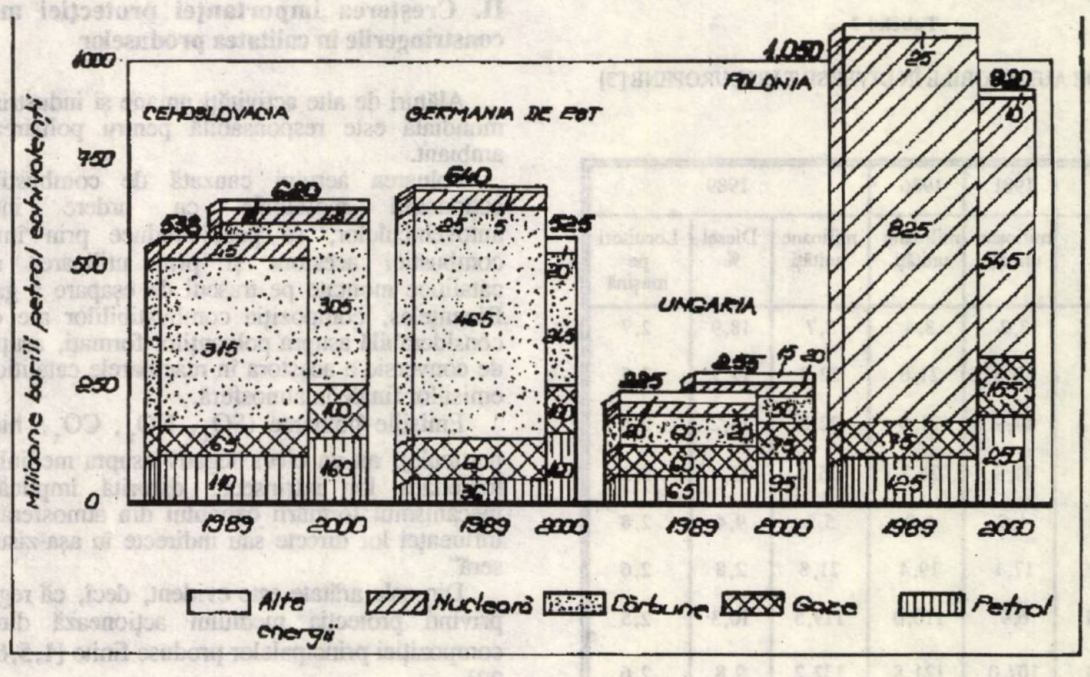


Fig. 2. Cererea de energie în Europa de est, trecut și viitor [4]

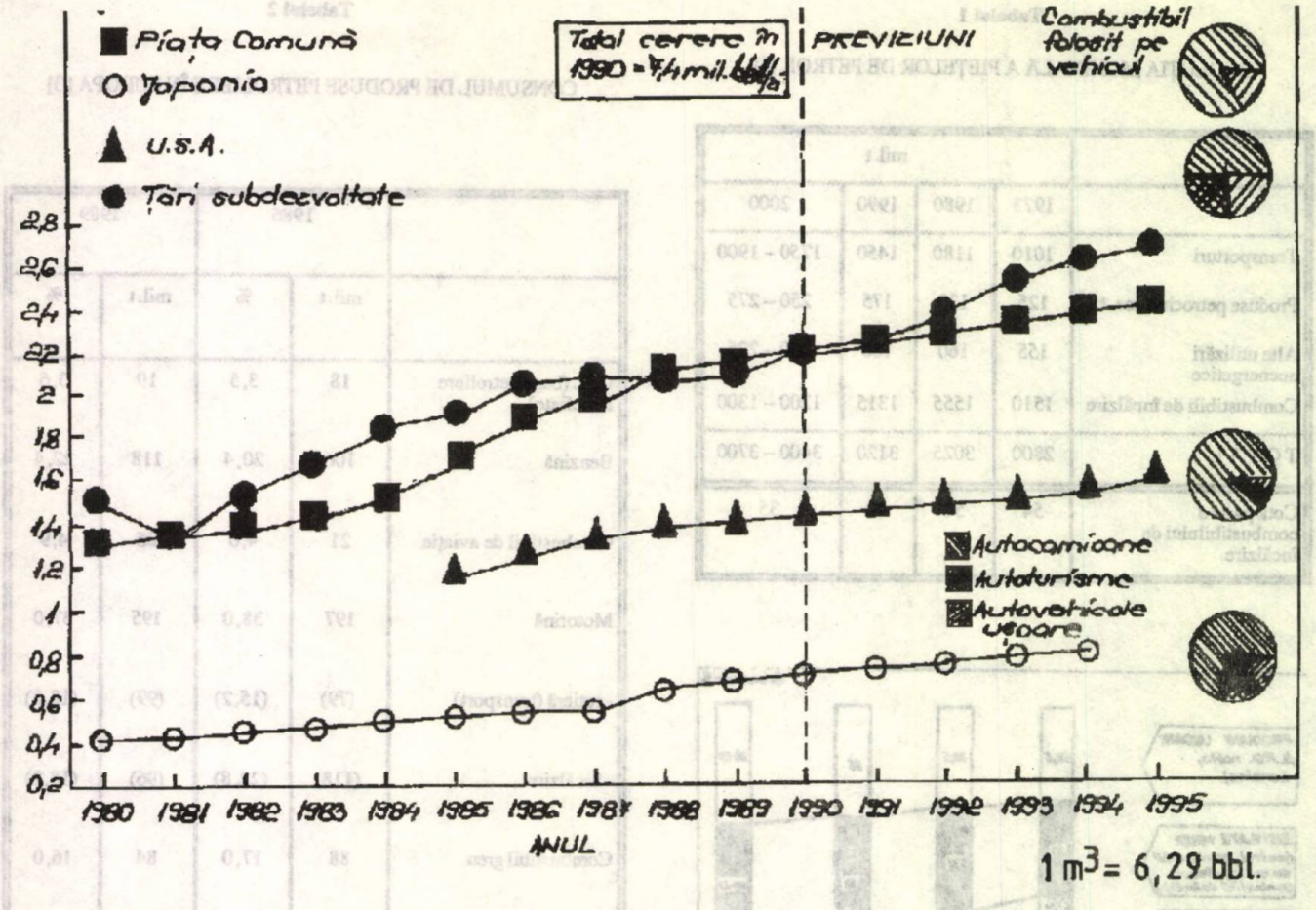


Fig. 3. Previziunea consumului de combustibil Diesel şi domeniile principale de folosire [5]

Tabelul 3

PARCUL DE AUTOMOBILE ÎN DIVERSE ŢĂRI EUROPENE [3]

	1981	1986	1989		
	milioane unităţi	milioane unităţi	milioane unităţi	Diesel %	Locuitori pe maşină
Belgia	3,2	3,4	3,7	18,9	2,7
Franţa	19,8	21,6	22,9	12,7	2,5
Italia	17,9	21,0	22,8	13,2	2,5
Germania	21,8	24,7	26,8	13,4	2,3
Ţările de Jos	4,6	5,0	5,3	9,4	2,8
Regatul Unit	17,1	19,4	21,8	2,8	2,6
Piaţa Comună (total)	6,9	110,0	119,5	10,3	2,5
Europa (total)	107,0	121,8	132,2	9,8	2,6

II. Creşterea importanţei protecţiei mediului şi constrîngerile în calitatea produselor

Alături de alte activităţi umane şi industria petrolieră mondială este responsabilă pentru poluarea mediului ambiant.

Poluarea aerului cauzată de combustibilii, care acţionează motoarele cu ardere internă ale autovehiculelor, se poate reduce prin îmbunătăţirea combustiei acestora şi prin utilizarea reactoarelor catalitice montate pe traseul de eşapare a gazelor arse. Binenţeles, compoziţia combustibililor are o influenţă considerabilă asupra poluanţilor formaţi, asupra gradului de conversie a acestora în reactoarele catalitice şi asupra emisiilor finale în atmosferă.

Emisiile poluante (SO_x, NO_x, CO_x, hidrocarburi, particule), au un efect negativ asupra mediului, datorită toxicităţii lor intrinsece, datorită implicării lor în mecanismul formării ozonului din atmosferă şi datorită influenţei lor directe sau indirecte în aşa-zisul „efect de seră"

Din cele arătate este evident, deci, că reglementările privind protecţia mediului acţionează direct asupra compoziţiei principalelor produse finite [1,5,6,7,12, 19-22].

1. Benzina

Reducerea şi eliminarea compuşilor cu plumb din benzină are loc rapid în Europa de vest, după Statele Unite şi Japonia şi este însoţită de penetrarea pe piaţă a noi autoturisme echipate cu reactoare catalitice (fig. 4) [6].

Alte preocupări se referă la reducerea pierderilor prin evaporare, la compoziţia chimică, presiunea de vapori (fig. 5) [6] şi la conţinutul de benzen. Pe termen lung controlul asupra compoziţiei chimice se va intensifica (se are în vedere conţinutul de hidrocarburi olefinice, aromatice şi sulf).

2. Motorina

Reducerea emisiilor poluante ale motoarelor Diesel se realizează în principal, prin modificarea compoziţiei combustibililor. Motorinele „reformulate" au un conţinut de sulf mai mic şi o cifră cetanică mai mare. Pe termen lung va fi posibilă o limitare a conţinutului de hidrocarburi aromatice (în special polinucleare) şi a punctului final de distilare.

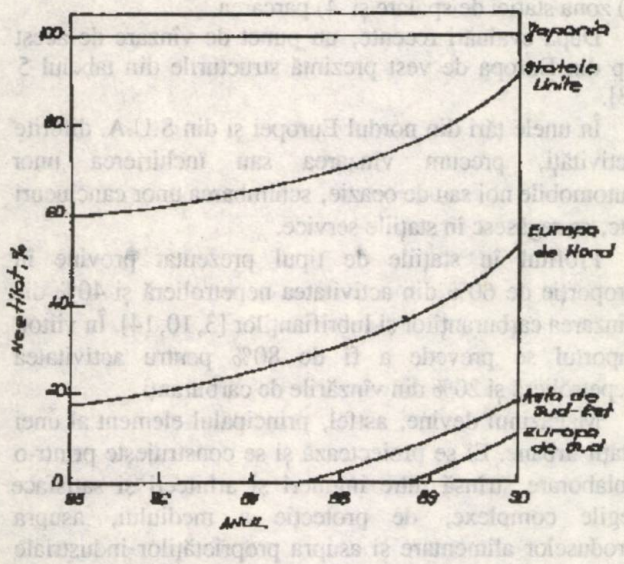


Fig. 4. Evoluţia consumului benzinei neetilate [6]

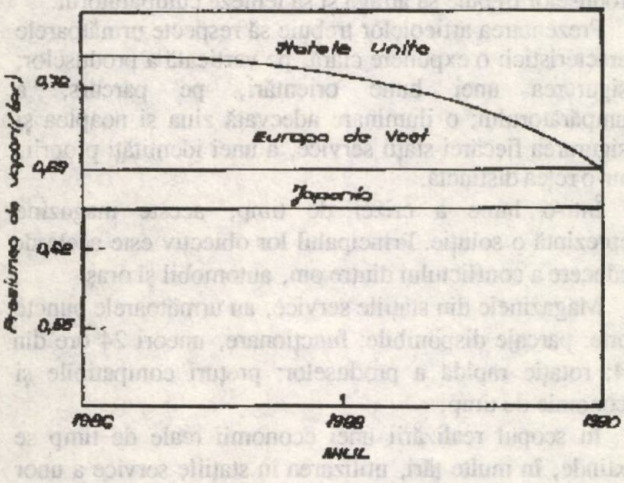


Fig. 5. Presiunea de vapori (vara) [6]

3. Uleiuri

Uleiurile au un rol mic, dar semnificativ, în reducerea pierderilor de energie cauzate de frecarea pieselor motorului. Sînt economisite 1-2% combustibili prin folosirea noilor tipuri de uleiuri multigrade, special concepute în ultimii ani ca de exemplu 5W-30, 10 W-30.

Uleiurile care „economisesc" combustibili capătă o clasificare aparte după API şi o etichetă specială („Energy Conserving").

Pentru reducerea emisiilor poluante se preferă uleiuri cu volatilitate mai mică [23].

4. Combustibili de încălzire

Pentru zonele dens populate sau pentru cele rezidenţiale se solicită combustibili cu un conţinut mic de sulf şi o viscozitate scăzută. Pentru reducerea emisiilor poluante se practică introducerea de aditivi [7].

5. Combustibili grei de focare

Pentru limitarea poluării se caută reducerea conţinutului de sulf, azot şi de metale (Ni, V etc.), împreună cu diminuarea densităţii şi a viscozităţii.

III. Raţionalizarea reţelelor de distribuţie

Distribuţia carburanţilor şi lubrifianţilor se realizează prin staţii de distribuţie în reţele special organizate. Distribuţia punctelor de vînzare diferă de la ţară la ţară. De exemplu, în fosta Germanie Federală există 30 de puncte de vînzare la 100000 de locuitori, iar în fosta Germanie de est numai 8, în Franţa sînt 5 puncte de vînzare la 100 km^2, în Polonia 0,8, în Cehia şi Slovacia şi Ungaria de 6 ori mai puţine [8,9].

În ţările Pieţei Comune are loc în prezent o raţionalizare a numărului punctelor de vînzare (cu excepţia Spaniei) după cum se vede în tabelul 4 [3]. Trebuie precizat că prima dată raţionalizarea a avut loc în Statele Unite. De exemplu, în anul 1985 operau numai 50% din staţiile existente în perioada 1970-1972 [24].

Tabelul 4

REŢELE DE DISTRIBUŢIE ŞI DEBITE MEDII ÎN CÎTEVA ŢĂRI EUROPENE[4]

	1980	1986	1989		
	Număr puncte de vînzare	Număr puncte de vînzare	Număr puncte de vînzare	Debit mediu m^3 / an	% faţă de media europeană
Belgia	9200	6700	5800	1000	72
Franţa	43800	30400	26300	1440	103
Germania	26100	20300	18500	2200	157
Italia	38200	35300	33300	880	63
Regatul Unit	26300	20600	19700	1760	126
Spania	5100	5200	5300	3780	270
Piaţa Comună (total)	176000	142000	130000	1430	102
Europa (total)	202000	165000	151000	1400	100

În paralel, introducerea desfacerii benzinelor fără plumb, ajutată şi de o politică fiscală (benzinele fără plumb costă cu 1,5-10% mai puţin decît benzinele etilate [3]), a creat probleme de raţionalizare şi în staţiile existente (pompe şi rezervoare separate) [10].

Fenomene analoage pot avea loc şi în cazul combustibililor Diesel pentru autoturisme. Staţiile pot livra 4-5 produse diferite. Acest lucru va duce la apariţia, în staţiile moderne, de posturi multiproduse.

Grija pentru protecţia mediului se manifestă puternic în construcţia noilor staţii şi merge pînă la recuperarea vaporilor de benzină, care se degajă la încărcarea rezervorului autoturismului [10].

Reducerea numărului de staţii de distribuţie este legată şi de schimbarea mentalităţii de cumpărare a consumatorului, care preferă să cumpere o cantitate mai mare, odată, de carburant. Raportul cu staţiile se schimbă: de la „o cumpărare de urgenţă" la o „oprire programată" preferată de automobiliştii zilelor noastre. Acest comportament este întărit şi de prezenţa în aceste staţii a unor servicii şi produse diversificate [3]. Marile staţii de distribuţie dotate cu servicii, desfac cantităţi din ce în ce mai mari de carburanţi. Se realizează în acest fel o mai bună folosire a mijloacelor de aprovizionare (depozite, autocisterne) şi a personalului de deservire.

În ţările din Europa de est se prevede o modernizare, dar şi o mărire a numărului de staţii de deservire. Se preconizează ca acest lucru să se realizeze prin înfiinţarea unor societăţi mixte cu societăţi petroliere din vest sau din ţările producătoare de ţiţei [11,13,18].

IV. Diversificarea comercializării

În procesul raţionalizării punctelor de vînzare a produselor petroliere, companiile din multe ţări ale lumii au efectuat investiţii pentru dotarea acestora cu accesorii necesare serviciilor preconizate. Procesul a fost favorizat de apariţia în aceeaşi epocă a marilor magazine de distribuţie (super marketuri), care au înlocuit progresiv micul comerţ. Precursoarele acestora au fost tipurile de magazine „Convenience Store" apărute în S.U.A. în anul 1920 şi adaptate staţiilor de desfacere a produselor petroliere în 1927 [14]. Această expresie americană asociază noţiunea de „comerţ" cu cea de „confort" şi exprimă vocaţia acestui sistem. În S.U.A. 15% din benzina consumată se desfăcea prin „C-Store" încă din anul 1985 [25].

Spaţiile de vînzare din staţiile de distribuţie au devenit mici pieţe, centre de cumpărare diversificate şi au dezvoltat anexe de distribuţie comercială pînă cînd au devenit un canal de distribuţie cu propriile caracteristici şi obiective.

Din punct de vedere al poziţiei lor se pot deosebi:

- staţii situate în oraşe sau în apropierea lor: scopul acestora fiind de alimentare cu carburanţi şi eventual o asistenţă tehnică pentru autoturisme. În unele cazuri nu sînt neglijate nici unele servicii pentru automobilişti: un mic magazin, un bar, o bancă etc;
- staţii situate pe mari artere de circulaţie sau pe autostrăzi. În acest caz rolul lor este esenţial în a ajuta pe cel care conduce un autoturism: stressul voiajului, locurile necunoscute îi impun automobilistului dorinţa de a se relaxa şi de a se revigora, dar şi dorinţa de a avea contacte umane.

Ţinînd cont de aceste elemente s-a trecut la generalizarea unui service autorutier dotat cu bar, restaurant, boutique etc, pe cînd cele din oraşe se constituie în staţii service echipate cu centre pentru mici reparaţii, staţii de spălare.

Dezvoltarea motorizării (în unele ţări dezvoltate autoturismul nu mai este un bun familial ci un bun personal) a creat necesitatea realizării unor pieţe diferite, importante numeric şi caracterizate printr-un stil diferit cît şi prin diferenţe în tipul produselor oferite (pentru tineri, pentru femei, ş.a.).

Noile staţiuni urbane sînt dotate cu spaţii de parcare, staţii de spălare, de snack-baruri, spaţii de schimbare ulei, un local pentru vînzări de produse diverse, uneori şi cu restaurant, un bar şi cu servicii de tip bancar.

Tipul de „service" uzual cuprinde, patru elemente: 1) zona de aprovizionare, 2) zona casă +boutique, 3) zona staţiei de spălare şi 4) parcarea.

După evaluări recente, un punct de vînzare de acest tip din Europa de vest prezintă structurile din tabelul 5 [3].

În unele ţări din nordul Europei şi din S.U.A. diferite activităţi, precum vînzarea sau închirierea unor automobile noi sau de ocazie, schimbarea unor cauciucuri etc, se regăsesc în staţiile service.

Profitul în staţiile de tipul prezentat provine în proporţie de 60% din activitatea nepetrolieră şi 40% din vînzarea carburanţilor şi lubrifianţilor [3,10,14]. În viitor raportul se prevede a fi de 80% pentru activitatea nepetrolieră şi 20% din vînzările de carburanţi.

Magazinul devine, astfel, principalul element al unei staţii urbane. El se proiectează şi se construieşte printr-o colaborare strînsă între ingineri şi arhitecţi şi satisface legile complexe, de protecţie a mediului, asupra produselor alimentare şi asupra proprietăţilor industriale [15,16].

În general un client trece foarte rapid prin magazin şi ajunge la casă în 45-60 s şi din acest motiv prezentarea produselor trebuie să atragă şi să tenteze cumpărătorul.

Prezentarea articolelor trebuie să respecte următoarele caracteristici: o expunere clară, pe verticală a produselor; asigurarea unei bune orientări, pe parcurs, a cumpărătorului; o iluminare adecvată ziua şi noaptea şi asigurarea fiecărei staţii service, a unei identităţi proprii, într-o reţea distinctă.

Într-o lume a crizei de timp, aceste magazine reprezintă o soluţie. Principalul lor obiectiv este acela de reducere a conflictului dintre om, automobil şi oraş.

Magazinele din staţiile service, au următoarele puncte forte: parcaje disponibile; funcţionare, uneori 24 ore din 24; rotaţie rapidă a produselor; preţuri compatibile şi economie de timp.

În scopul realizării unei economii reale de timp se extinde, în multe ţări, utilizarea în staţiile service a unor mijloace moderne de plată (cărţi de credit) [14,17].

Tabelul 5

STRUCTURA REŢELEI DE DISTRIBUŢIE ÎN CÎTEVA ŢĂRI EUROPENE [3]

Ţări	Autoservice,	Puncte sanitare,	Total,	Magazine funcţie de suprafaţă			Staţii de spălare,	Servicii tehnice,
	%	%	%	$<15\,m^2$ %	$15-30\,m^2$ %	$>30\,m^2$ %	%	%
Benelux	35	60	68	47	48	5	20	28
Franţa	40	60	72	58	36	6	64	39
Italia	5	55	19	22	56	22	24	8
Regatul Unit	55	30	85	49	47	3	30	17
Germania	95	ND*)	96	38	53	9	74	12

V. Concluzii

Repartiţia produselor petroliere se modifică rapid, în toate ţările, atît cantitativ, cît şi calitativ, sub impactul măsurilor de conservare a mediului ambiant. Reţelele de distribuţie sînt diferite în ţările europene şi variază de la o supradimensionare (de exemplu în Italia), pînă la o piaţă insuficientă (de exemplu Spania, ţările din Europa de est). Pentru a reduce costurile de operare în cadrul societăţilor comerciale se dezvoltă sisteme de self-service şi se lărgesc facilităţile de aprovizionare, făcînd staţiile cît mai atractive şi asigurînd prin aceasta un indice de utilizare şi de rentabilitate cît mai bun al investiţiilor făcute. Unificarea pieţii în Europa Occidentală va duce la o mai bună armonizare a cererii şi ofertei. Pe de altă parte deschiderea pieţii est-europene va aduce noi probleme în echilibrul aprovizionării, evoluţiei calităţii produselor şi în final în distribuţie.

Bibliografie

1. HEINRICH, G. şi alţii, „Mutations of world refining: challenges and answers" 13-th World Petroleum Congress [18/1], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
2. DODSON, A. J., „Synergies between U.S. refining and petrochemicals", 13-th World Petroleum Congress [20/6], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
3. GAMBARO, A., „Downstream developments in Western Europe", 13-th World Petroleum Congress [30/1], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
4. KOHLMORGEN, T., Oil Gas J., 89, nr.42, 21 octombrie 1991, p.61.
5. LINDSAY, R. şi alţii, „Automotive Diesel fuel: The balance between costeffectiveness and environmental acceptability", 13-th World Petroleum Congress [16/3], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
6. SCHMELZER, E. şi alţii, „Gasoline processing for the 1990's", 13-th World Petroleum Congress [18/8], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
7. HEGER, F.W. şi alţii, „Domestic heating oil: Trends in the product development of distillate fuel oils for residential use", 13-th World Petroleum Congress [16/6], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
8. GUERITTE, C. şi HEILBRUNN, A., Energies, nr.4, mai 1991, p.6.
9. x x x „Some typical data about the activities of OKGT (National Oil and Gas Trust-Hungary), during 1990", la Trade and Technical Exhibition, 13-th World Petroleum Congress, Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
10. FONTENAY, G.B., Petrole Informations, nr. 1678, septembrie 1991, p.39.
11. GAUKING, W.B., „The viewpoint of a petroleum company on a strategy aiming to associate producing countries with refining-distribution activities", 13-th World Petroleum Congress [31/4], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
12. KARMIK, J.L., Hydroc. Process, **70**, nr.8, 1991, p.50.
13. GRAHAM, N., „The influence of trans-Atlantic trade on European oil product markets", European refining strategies and economics in the 90's, Florenţa, 24-25 iunie 1991.
14. x x x Energies, nr.4, mai 1991, p.24.
15. SLAVIN, J., Petroleum Review, **45**, nr.534, iulie 1991, p.317.
16. WOUDHUYSEN, J., Petroleum Review, **45**, nr.534, iulie 1991, p.322.
17. GAFO, I., „Distribution in the Oil Sector in Spain: from monopoly to freedom", 13 th World Petroleum Congress [30/4], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
18. TIPPEE, B., Oil Gas J., **88**, nr.22, p.23.
19. x x x Hydroc. Process, **70**, nr.4, 1991, p.27.
20. x x x Fuel News, The Associated Octel Company Limited, Londra, martie 1991, p.15.
21. x x x Fuel News, The Associated Octel Company Limited, Londra, mai 1991, p. 16.
22. x x x Fuel News, The Associated Octel Company Limited, Londra, iulie 1991, p.13.
23. PINCHIN, R., „Performance lubricants, for the future", 13-th World Petroleum Congress [17/2], Buenos Aires, 20-25 octombrie 1991.
24. COBB, C.B., Chem. Eng. Prog., aprilie 1987, p.12.

Intrat în redacţie: 12.XII.1991

ION SEBE
DOINA NEGREA

Sinteze de coloranţi antrachinonici derivaţi de la acidul 1 – amino – 4–bromantrachinon – 2 – sulfonic (acid bromaminic)

C.Z. : 667.2

This paper presents the synthesis of some bromoaminic and 2-phenysulphonylamine-4-chloro-5-aminotoluene acids derived dyestuffs. The dyes thus obtained were analyzed by IR and visible spectroscopy. The polyester and natural silk colour fastness to light, washing and thermal treatment was good.

Синтез некоторых красителей производные бромаминовой кислоты и 2—фенилсульфониламино—хлор—5—аминотолуол. Красители анализировали ИК спектроскопией и видимо. Устоичивость крашений, полиэфирной ткани и натурального шёлка при свете, вымывании и теплооработки имеет хорошие результаты.

O serie de coloranţi albaştri, deosebit de importanţi, derivă de la sarea de sodiu a acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic (acidul bromaminic). Avantajul utilizării acidului bromaminic drept materie primă pentru sinteza de coloranţi antrachinonici constă în solubilitatea sa în apă şi în uşurinţa cu care substituie bromul din moleculă (labilizat de grupa carbonilică din poziţia 10 şi de grupa sulfonică) cu cele mai diverse amine. Au fost sintetizaţi astfel numeroşi coloranţi antrachinonici [1-8].

În general introducerea de grupe sulfonamidice în molecula unui colorant îi conferă acestuia rezistenţă bună la sublimare şi acţiunea gazelor de ardere. În această lucrare se prezintă rezultatele experimentale privind sinteza unui colorant antrachinonic acid, a unui colorant antrachinonic de dispersie şi a unui colorant cationic, coloranţi conţinînd o grupă sulfonamidică.

Colorantul acid sulfonamidic se obţine prin condensarea sării de sodiu a acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic cu 2-fenilsulfonilamino-4-clor-5-aminotoluenul [9] în condiţiile reacţiei Ullmann, apoi este transformat în alţi coloranţi conform succesiunii de reacţii prezentată în schema 1.

Partea experimentală

Condensarea sării de sodiu a acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic cu 2-fenilsulfonilamino-4-clor-5-aminotoluenul

Se amestecă 26,2 g (0,65 moli) sare sodiu a acidului 1-amino-4-bromantrachinon-2-sulfonic cu 40 g (0,13 moli) 2-fenilsulfonilamino - 4-clor-5-aminotoluen, · 4 g sulfat de cupru cristalizat, 12 g bicarbonat de sodiu şi 800 ml apă. Se agită amestecul pentru omogenizare şi se verifică ca *p*H-ul să fie 8,5-9. Se încălzeşte cu agitare la reflux timp de 4h. Sfîrşitul reacţiei se determină cromatografic utilizînd eluent alcoolic. Iniţial masa se prezintă ca o suspensie roşie, care se închide la culoare spre albastru, odată cu creşterea temperaturii către temperatura de reflux şi odată cu trecerea timpului. După terminarea reacţiei masa se răceşte la 20° C, se acidulează cu soluţie de acid clorhidric 36%, se filtrează, se spală cu apă pînă la neutru şi se usucă. Se obţin 37,1 g colorant albastru (randament 96%).

Desulfonarea colorantului III

Într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare şi termometru se introduc 37,1 g (0,062 moli) colorant III şi o soluţie de 10 g hidroxid de sodiu în 400 ml apă. Se adaugă apoi, cu agitare, din pîlnia de picurare, timp de 15 min, la temperatura de 60° C, o soluţie de 21,8 g (0,12 moli) glucoză în 50 ml apă. După terminarea adăugării se ridică temperatura la 95° C şi se menţine la această temperatură timp de o oră pentru definitivarea reacţiei. Se răceşte masa de reacţie la 20° C şi se neutralizează cu soluţie de acid clorhidric 36%. Precipitatul format se filtrează, se spală cu 300 ml apă şi se usucă. Se obţin 26,2 g colorant albastru (randament 82%).

Hidroliza colorantului IV

Într-un balon prevăzut cu agitator, refrigerent ascendent şi termometru, se introduc 35 ml H_2SO_4 95% peste care se adaugă în porţii cu agitare 26,2 g colorant III. Se încălzeşte apoi masa la 40 - 50° C cînd are loc solubilizarea şi se adaugă cu atenţie 80 ml de apă astfel încît temperatura să nu depăşească 60° C. Se agită la această temperatură o oră şi apoi se răceşte la 20° C. Se toarnă masa de reacţie, cu agitare peste 400 g apă cu gheaţă cînd o parte de produs precipită. Se adaugă apoi carbonat de sodiu pînă la reacţie slab alcalină faţă de

Dr. ing. ION SEBE şi ing. DOINA NEGREA, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

ıîrtia galben-brillant. Precipitatul format se filtrează, se spală cu apă pînă la neutru şi se usucă. Se obţin 15,2 g colorant albastru (randament 81%).

Cloroacilarea colorantului V

Într-un balon prevăzut cu agitator, termometru şi pîlnie de picurare se introduc 15,2 g (0,04 moli) colorant V şi 200 ml clorbenzen. Se încălzeşte la 40 - 50° C cînd colorantul se dizolvă parţial şi se adaugă din pîlnia de picurare timp de o oră o soluţie de 26,8 g (0,23 moli) clorură de cloroacetil în 200 ml clorbenzen. Se ridică apoi temperatura la 100° C unde se menţine 4h. Se răceşte, se filtrează, se spală pe filtru cu clorbenzen pînă ce filtratul este incolor, iar precipitatul albastru-violet se usucă, obţinîndu-se colorantul VI cu randament 98%.

Cuaternizarea colorantului VI

Se suspendă 15,5 g (0,034 moli) colorant VI în 30 ml trietilamină soluţie 33% (0,17 moli trietilamină). Amestecul de reacţie se aduce la 60° C în decurs de o oră şi se menţine 2h sub agitare la 60 - 65° C. Se răceşte şi se adaugă 13 ml acid clorhidric 37% pentru precipitarea trietilaminei în exces sub formă de clorhidrat. Se filtrează, iar filtratul se salifiază cu clorură de sodiu şi clorură de zinc. Precipitatul obţinut se filtrează şi se usucă la 60° C. Se obţin 18,9 g colorant VII albastru (randament 86%).

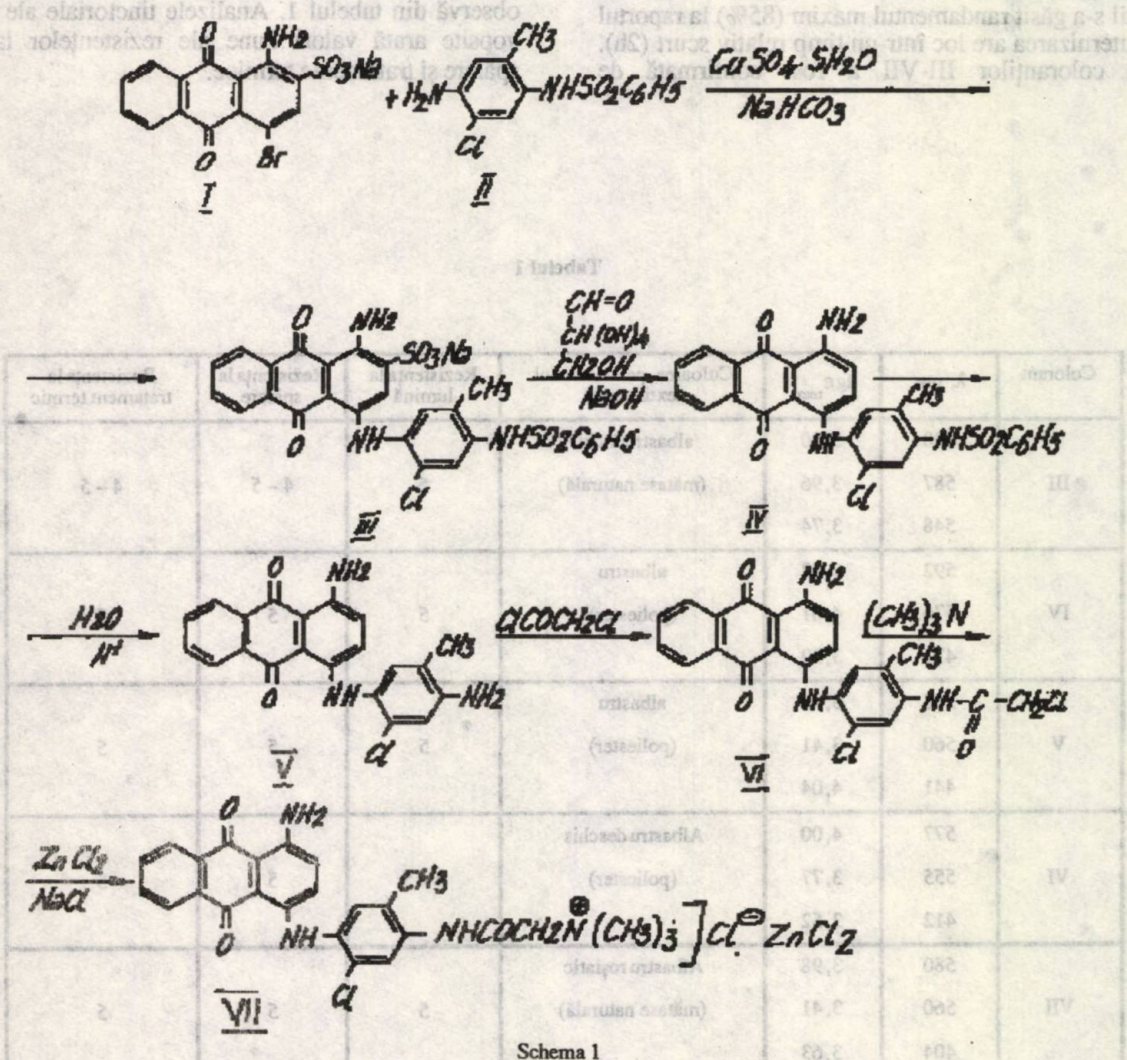
Analize spectrale şi tinctoriale

Puritatea coloranţilor III-VII a fost verificată prin cromatografie în strat subţire utilizînd ca suport silicagelul. Ca eluent s-a utilizat, pentru colorantul III, un amestec de alcool *n*-butilic, alcool etilic, apă şi amoniac în raport volumetric 5:1:2:0,05, pentru coloranţii de dispersie IV, V şi VI, piridină şi apa în raport volumetric 2:1, iar pentru colorantul VII s-a folosit amestec de alcool metilic, apă şi acid acetic în raport volumetric 8:1:1.

Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr, la un spectrometru Specord 75 IR Carl-Zeis-Jena, iar spectrele în vizibil au fost înregistrate din soluţie de N,N-dimetilformamidă la un spectrometru Specord IJV-VIZ Carl Zeis-Jena.

Coloranţii III şi VII au fost aplicaţi pe mătase naturală.

Coloranţii de dispersie IV, V şi VI au fost folosiţi pentru vopsirea ţesăturii de poliester.



Schema 1

Rezultate şi discuţii

Condensarea a fost condusă în mai multe regimuri de temperatură. Temperatura optimă pentru un timp de reacţie scurt şi un randament maxim a fost temperatura de reflux. De asemenea, variindu-se raportul molar acid bromaminic: 2-sulfonilamido-4-clor-5-aminotoluen s-a obţinut randamentul maxim (96%) la raportul 1:2. O mică parte din acidul bromaminic se transformă prin hidroliza atomului de brom în hidroxiderivatul respectiv, uşor de îndepărtat prin spălare cu apă. Literatura de specialitate [10] indică două variante de desulfonare: cu glucoză în soluţie de hidroxid de sodiu şi cu ditionit de sodiu. Varianta cu glucoză duce la desulfonarea colorantului III cu randament mai mare, neexistînd riscul suprareducerilor, iar timpul de reacţie este mai scurt. Reacţia de hidroliză a grupei sulfonamidice din colorantul IV se desfăşoară în mediu de H_2SO_4 concentrat în care colorantul este parţial solubil. Reacţia este exotermă şi temperatura se păstrează la 60° C prin adăugarea treptată a apei. Cloracilarea colorantului V s-a efectuat în solvent organic (clorbenzen) în care atît colorantul, cît şi clorura de cloracetil sînt solubili, reacţia avînd loc în mediu omogen. Temperatura la care s-a desfăşurat cu randament maxim în timpul cel mai scurt a fost de 100° C. Prin diversificarea rapoartelor molare colorant : clorură de cloroacetil s-a găsit randamentul maxim (85%) la raportul 1:16. Cuaternizarea are loc într-un timp relativ scurt (2h). Structura coloranţilor III-VII a fost confirmată de spectrele lor în IR. Principalele grupe funcţionale sînt puse în evidenţă prin benzile de absorbţie din spectre în conformitate cu datele din literatura de specialitate [11].

Astfel în spectrul coloranţilor III şi IV se identifică grupa sulfonamidică prin benzile foarte intense corespunzătoare vibraţiilor simetrice şi antisimetrice de la 1 300 cm^{-1}, respectiv 1 150 cm^{-1}. Grupa carbonamidică din colorantul VI se pune în evidenţă prin banda amidă I de la 1 700 cm^{-1} şi banda amidă II de la 1 510 cm^{-1}, iar grupa trimetilamoniu se identifică prin banda lată de la 3 050 - 3 100 cm^{-1}. Vibraţiile ν_{NH} sim = 3 380 cm^{-1} şi ν_{NH} as = 3 465 cm^{-1} sînt atribuite grupei NH_2 în toţi compuşii, iar vibraţiile ν_{NH} = 3 545 cm^{-1}, ν_{NH} = 1 610 cm^{-1} şi $\delta_{C\text{-}N}$ = 1 030 cm^{-1} corespund grupei NH.

Maximele de absorbţie şi lg ε_{max} determinate în spectrele în vizibil ale coloranţilor III-VII sînt date în tabelul 1. Se observă o variaţie între limite înguste ale lungimilor de undă la care apar benzile de absorbţie, în funcţie de natura substituenţilor. Pentru toţi coloranţi domeniul de absorbţie în vizibil corespunde zonei de albastru, nuanţele mai închise sau mai deschise fiind funcţie de existenţa şi natura substituenţilor, aşa cum se observă din tabelul 1. Analizele tinctoriale ale mostrelor vopsite arată valori bune ale rezistenţelor la lumină, spălare şi tratamente termice.

Tabelul 1

Colorant	λ, nm	lg ε_{max}	Culoarea pe materialul textil vopsit	Rezistenţa la lumină	Rezistenţa la spălare	Rezistenţa la tratament termic
III	598 587 548	3,70 3,96 3,74	albastru închis (mătase naturală)	5	4 – 5	4 – 5
IV	592 576 471	3,82 4,01 3,99	albastru (poliester)	5	5	5
V	588 560 441	3,96 3,41 4,04	albastru (poliester)	5	5	5
VI	577 555 412	4,00 3,77 3,52	Albastru deschis (poliester)	4 – 5	5	5
VII	580 560 404	3,98 3,41 3,63	Albastru roşiatic (mătase naturală)	5	5	5

Concluzii

1. Sinteza coloranţilor III-VII pe bază de acid bromaminic şi auxiliari uzuali, decurge cu randamente şi puritǎţi avansate.

2. Calităţile tinctoriale bune ale coloranţilor sintetizaţi atestă posibila lor utilizare practică pentru vopsirea ţesăturilor poliesterice şi de mătase naturală.

Bibliografie

1. VINTILĂ, R. şi URSEANU, F. , Industria Textilă, **24** nr.8, 1973, p.37.
2. URSEANU, F., SEBE, I., POPESCU, D., UNTEANU, O. şi MOISE, V., Industria Uşoară, **32**, nr.6, 1981, p.266.
3. SEBE, I., POPESCU, D., GANEA, A. şi CALOTĂ, I., Industria Uşoară, **35**, nr.8, 1984, p.368.
4. YINGDI, Z., KUMYU, G. şi LUBAI, C., Sepu, **6**, nr.2, 1988, p.121; Chem.Abstr. **108**, 1988, p.215619t.
5. KALASHINIKOVA, V.G., MALAKHOVA, T.A., PAVLUTSKAYA , V.F., ROGOVIK, V.M. şi TKACENKO, S.S., Brevet URSS 1301828, 1987; Chem Abstr. **108**, 1988, p.131321 b.
6. BITOZOV, T.K., POLEVIK, S.S., VOLOSHIN, G.A. şi TIKHOMINA, L.F., Izv.Vyssh. Uchebn.Zaved, Khim.Khim Tekhnol. **30** nr.8, 1987, p.72; Chem.Abstr. **108**, 1988, p.23307t.
7. HARMS, W. şi OTTEN, H.G., Brevet german 3600889, 1987; Chem.Abstr. **109**, 1988, p.23334 z.
8. TZIKAS, A. şi HERZIG, P., Brevet EP 309406, 1987; Chem.Abstr. **111**, 1989, p.215.963 n.
9. SEBE, I. şi TURCU, I., Industria textilă, **39**, nr.1, 1988, p.17.
10. SANIELEVICI, H., BRODMAN, F., ROSENBERG, S. şi STULEANU, C., Brevet englez, 1.104.053, 1967.
11. BALABAN, A.T., BANCIU, M.S. şi POGANY, I., Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.

Intrat în redacţie: 12.V.1989.

recenzii

Albright, L.F., Crynes, B.L. şi Nowar S.: Novel Production Methods for Ethylene, Light Hydrocarbons and Aromatics, **Noi metode pentru obţinerea etilenei, hidrocarburilor uşoare şi aromatice.**
Ed. Marcel Dekker Inc. New York, Basel, Hong Kong, 1992, 539 p.

Obiectivul cărţii este prezentarea, într-o formă organizată, a 29 de studii pentru obţinerea, prin metode noi, a etilenei, hidrocarburilor uşoare şi aromatice din materii prime neconvenţionale, la care au contribuit un număr de 85 de cercetători din 18 ţări răspîndite în 4 continente şi care au fost prezentate la cel de al 199-lea simpozion al Societăţii Americane de Chimie ţinut la Boston, Massachusetts în 22-27 aprilie 1990.
A fost o ocazie unică cînd într-un volum se întîlneşte o participare internaţională a unor cercetători, care reflectă diferite culturi tehnice şi perspective în noile metode de obţinere a hidrocarburilor.
Sînt reunite 11 lucrări ale cercetătorilor americani şi 18 ale cercetătorilor din alte ţări.
În lucrările din primele 13 capitole se prezintă utilizarea metanului ca materie primă pentru obţinerea etilenei şi a altor hidrocarburi uşoare. Cu două excepţii s-a folosit, ca materie primă, etanul şi butanul, dar tehnologiile au fost implicate la întrebuinţarea metanului. În aceste capitole tehnologiile pentru obţinerea hidrocarburilor se referă la procese catalitice, clorurarea metanului şi piroliza termică a metanului.
De mai mulţi ani metanul, ca materie primă pentru obţinerea hidrocarburilor, se află în atenţia unor institute de cercetare şi companii, deoarece are o stabilitate mare şi este atractiv din punct de vedere economic pentru obţinerea unor produşi prin metode neconvenţionale şi care trebuie dezvoltate deoarece consumă energie minimă. Subiectele de la capitolele 14-16 se ocupă de hidrogenarea monoxidului de carbon sau de utilizarea gazului de sinteză pentru obţinerea olefinelor uşoare, dehidrogenarea catalitică a propanului şi piroliza catalitică. În capitolul 17 se discută despre piroliza uscată, iar în capitolul 18 despre o nouă metodă de reducere sau eliminare a cocsului în ţevile de formare a etilenei, procedeu care a intrat în atenţia mai multor companii.
Utilizarea compuşilor cu oxigen pentru obţinerea hidrocarburilor face obiectul capitolelor 19-27. Ca materii prime se pot utiliza metanolul, etanolul, "bioacizi", "bioacetona", deşeuri şi lemn.
Se remarcă, între aceste lucrări, contribuţia cercetătorilor români: G. Pop, G. Musca, D. Ivănescu, E. Pop, G. Maria, E. Chirilă şi O. Munteanu "Selectivitatea catalizatorului SAPO 34 în procesul MTO" şi G. Pop, R. Boeru, O. Munteanu şi G. Maria "Alchilarea selectivă a izobutenei cu metanol pentru obţinerea olefinelor izo-C5".
În capitolele 28 şi 29 sînt abordate obţinerea hidrocarburilor aromatice prin noi procedee.
Deoarece în comunicările menţionate se studiază mecanismele de reacţie, cinetica, ingineria chimică a conversiei hidrocarburilor, această lucrare, prin tematica sa, poate servi chimiştilor, biochimiştilor, inginerilor, petrochimiştilor, cadrelor didactice, specialiştilor din cercetare, proiectare, producţie şi învăţămînt.

C. A. COCIAŞU

NICOLAE BONCIOCAT
MIRCEA BORDA
EMIL PAPADOPOL
LUCICA BACIU

Metodă şi electrod-sumă pentru determinarea concentraţiei totale de ioni liberi din soluţii.

V. Cuplarea unui electrod-sumă cu un electrod redox în celule electrochimice conţinînd soluţii electrolitice cu amestecuri miscibile apă-solvent neapos

C.Z. : 541.135

In our preceding papers a new-principle elecrode (called the summing-electrode) has been grounded on the basis of the diffusion potential theory, and some potentiometric applications of this electrode have been given. In these applications the analytical response is the electric tension $U(\chi, p)$ of an electrochemical cell build up by coupling - through the electrolytic solution to be determined - one summing-electrode, either with a reference electrode, or with a second summing-electrode, and the quantities that may be determined are the conductivity χ of an electrolytic solution having as solvent a miscible water + nonaqueous solvent mixture, and the percentage p of the respective nonaqueous solvent (NAS), existing the possibility of determining separately, or concomitantly, these two quantities. In this paper, a special type of summing-electrode is analysed, and one shows that by coupling this electrode with an adequate redox electrode one may amplify only the slope of the linear (with respect to p) component of the electric tension $U(\chi, p)$ of the corresponding electrochemical cell, and for this reason such cells are indicated for determining the percentage p of miscible H_2O+NAS(p) mixtures. Miscible mixtures of H_2O+ethanol(p), and H_2O+dimethylsulfoxide (p) are used to exemplify the method.

В наших предыдущих работах появляется новый основной электрод на основе теории потенциала диффузии (назван электрод-суммой) и некоторые потенциометрические приложения этого электрода. Здесь аналитический ответ - электрическое давлеие $U(\chi, p)$ электрохимического элемента сцепления (элекролитическим определяющим раствором) элекрода-суммы, либо относитеьным электродом или со втором электродом-суммой. Определяемые количества - проводимость X некоторого электролитического раствора со смешанным растволителем водабезводныи растволитель и процент p безводного растворителя (SNA) с возмождым отдельным определением или одновременным для этих двух значений. В работе анализировали специальный вид электрода-суммы и сцеплением этого электрода с соответствующим элекродом редокс показывают, что возможно увеличить только наклон линейной составляющей в отношении p электролитического давленя $U(\chi, p)$ соответствующего электрохимического элемента. Это причинг что такие элементы указаны в определении процента p смешиванных растворов H_2O+SNA(p). Смешиванные растворы H_2O+этанол и H_2O+диметилсульфоокись употребляются примерами метода.

În lucrări anterioare [1-5] s-a elaborat un electrod principal nou, denumit electrod-sumă (sau de conductivitate), reprezentat prin ansamblul:

soluţie specială // soluţie de determinat (χ) (1)
g_D

şi avînd proprietatea că tensiunea sa electrică (i.e., tensiunea de difuziune g_D) depinde nernstian de conductivitatea χ, cu o pantă determinată doar de soluţia specială. În aceleaşi lucrări, s-a înţeles prin *electrod-sumă practic* lanţul electrochimic:

electrod intern / soluţie specială // soluţie de (2)
g_D g_D
de referinţă determinat

a cărei tensiune electrică g reproduce, abstracţie de un factor constant, tensiunea electrică g_D a *electrodului-*

Dr. ing. NICOLAE BONCIOCAT, dr. chim. MIRCEA BORDA, fiz. EMIL PAPADOPOL şi ing. fiz. LUCICA BACIU, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică – Bucureşti

sumă teoretic (i.e., $g = g_R + g_D$) şi prin *electrod-sumă comercial* orice variantă constructivă care permite includerea electrodului de referinţă şi a soluţiei speciale într-un acelaşi corp şi realizarea unei graniţe de difuziune liberă între soluţia specială şi cea de determinat în momentul imersării corpului în cea din urmă.

În lucrarea [4], s-a dedus o nouă expresie a tensiunii electrice de difuziune g_D care evidenţiază separat contribuţiile gradienţilor de mobilităţi, respectiv de potenţiale chimice standard μ_k° ale ionilor, la valoarea tensiunii electrice de difuziune şi care conţine trei termeni:

$$g_D = \frac{RT}{F} \cdot \frac{\beta_{II}^* - \beta_I^*}{\beta_{II} - \beta_I} \ln \frac{\beta_{II}}{\beta_I} - \frac{RT}{F} \sum_k \frac{1}{z_k} \cdot \int_0^1 t_k(x)\, d \ln u_k(x) + \frac{1}{F} \sum_k \frac{1}{z_k} \cdot \int_0^1 t_k(x)\, d\, \mu_k^\circ(x) \qquad (3)$$

x reprezintă fracţia de amestecare Henderson [6-8] a celor două soluţii electrolitice puse în contact (I/II), iar mărimile β, β^* au semnificaţiile [9,10]:

$$\beta = \sum_k c_k u_k \; ; \; \beta^* = \sum_k c_k u_k / z_k \qquad (3')$$

unde u_k , c_k , z_k reprezintă mobilitatea relativă (Ω^{-1} cm^{2}ech^{-1}), concentraţia (ech/l), respectiv valenţa algebrică a ionului k. Prin t_k s-a notat numărul de transport Hittorf al speciei ionice k.

În lucrarea [5], s-a analizat pe baza expresiei (3) *electrodul-sumă practic* reprezentat prin lanţul electrochimic:

$$\mathrm{Pt} \mid C_{\nu_1} A_{\nu_2}(c) \;\underset{I}{\vdots}\; O/R \;;\; H_2O \;//_{g_D}\; C^*A^*(S) \;\underset{II}{\vdots}\; H_2O + \mathrm{SNA}\,(p) \qquad (4)$$

în condiţiile:

$$c_0 \;,\; c_R \le c \;;\; S \le c \;,\; p \le 0{,}1 \qquad (4')$$

în care c_0, c_R reprezintă concentraţiile speciilor O şi R ale cuplului redox O/R, iar p procentul de solvent neapos (SNA) în amestecul miscibil H_2O + SNA. Prin urmare, în electrodul (4), electrodul intern de referinţă este electrodul redox Pt | O/R, iar soluţiile I, II reprezintă soluţia specială, respectiv de determinat.

S-a ajuns în final la următoarea expresie a tensiunii electrice de difuziune g_D:

$$g_D \cong a + b \ln \chi(p) + \lambda p \qquad (5)$$

unde:

$$a = -b \ln \chi_R \qquad (5')$$

$$b = \frac{RT}{F} \cdot \frac{u_C^I / z_C - u_A^I / |z_A|}{u_C^I + u_A^I} \cong$$

$$\cong \frac{RT}{F} \cdot \left(t_C^I / z_C - t_A^I / |z_A| \right) \qquad (5'')$$

$$\lambda = \frac{1}{F} \left(B_C^{ou} \frac{t_C^I}{z_C} - B_A^{ou} \frac{t_A^I}{|z_A|} \right) \qquad (5''')$$

Relaţiile prezentate s-au dedus presupunîndu-se că mediile I şi II sînt suficient de diluate ca electroliţii să fie practic total disociaţi; χ_R , $\chi(p)$ sînt conductivităţile soluţiilor I, respectiv II; t_C^I, t_A^I reprezintă numerele de transport Hittorf ale cationului, respectiv anionului electrolitului $C_{\nu_1} A_{\nu_2}$, iar B_C^{ou}, B_A^{ou} au semnificaţiile:

$$B_C^{ou} = \frac{d\mu_C^{ou}(p)}{dp} \cong \text{const} \;; \qquad B_A^{ou} = \frac{d\mu_A^{ou}(p)}{dp} \cong \text{const} \qquad (5^{IV})$$

în care:

$$\mu_C^{ou}(p) = \mu_C^\circ(p) - RT \ln u_C(p) \;; \qquad \mu_A^{ou}(p) = \mu_A^\circ(p) - RT \ln u_A(p) \qquad (5^V)$$

Expresia (5) arată că îndeplinirea condiţiilor (4') conferă electrodului-sumă practic (4) atît calitatea de electrod-sumă (i.e., de conductivitate) propriu-zis, prin dependenţa liniară de logaritmul conductivităţii soluţiei de determinat, cît şi pe cea de electrod care permite determinarea concomitentă a procentului de solvent neapos în soluţii electrolitice cu amestecuri miscibile apă-solvent neapos, prin dependenţa liniară de p.

Aceeaşi expresie (5) mai arată că prin cuplarea a doi electrozi - sumă practici de tipul (4) se obţine pila de concentraţie cu transport:

$$\mathrm{Pt} \mid C_{\nu_1} A_{\nu_2}(c), O/R, H_2O \;//_{g_D}\; C^*A^*(S), H_2O + \mathrm{SNA}\,(p) \;//_{-g_D}\; \overline{C}_{\nu_1}\overline{A}_{\nu_2}(c), O/R, H_2O \mid \mathrm{Pt} \qquad (6)$$

a cărei tensiune electrică $U(\chi, p)$ satisface relaţia:

$$U(\chi,p) - U(\chi,o) \cong \left(b - \overline{b}\right) \ln \frac{\chi(p)}{\chi(o)} + \left(\lambda - \overline{\lambda}\right) p \qquad (7)$$

pantele $\overline{b}$, $\overline{\lambda}$ exprimîndu-se prin aceleaşi relaţii ($5''$-5^V), dar în raport cu ionii electrolitului $\overline{C}\ \overline{\ }_{\nu_1}\ \overline{A}\ \overline{\ }_{\nu_2}$ (i.e. $\overline{C}$; $\overline{A}$).

Această relaţie a permis elaborarea (în lucrarea [5]) unei metode de determinare concomitentă a conductivităţii $\chi(p)$ şi procentului p. Evident, intervalul (o,p) în care se poate folosi aproximaţia $\lambda - \overline{\lambda} \cong$ const, trebuie determinat experimental de la caz la caz (limita superioară $p = 0,1$, dată în condiţiile (4'), se referă la amestecurile miscibile apă-alcool etilic, studiate în lucrarea [5] folosind electroliţii $C_{\nu_1} A_{\nu_2} = \left(C_2H_5\right)_4 NCl$, respectiv $\overline{C}\ \overline{\ }_{\nu_1}\ \overline{A}\ \overline{\ }_{\nu_2} = KCH_3COO$).

După cum se vede din relaţia (7), dacă pantele b, $\overline{b}$, respectiv λ, $\overline{\lambda}$ sînt opuse ca semn, cuplarea celor doi electrozi de tip (4) conduce la amplificarea ambelor răspunsuri potenţiometrice (i.e., cel nernstian în raport cu χ, respectiv liniar în raport cu p) şi acest lucru a fost realizat în lucrarea [5] prin utilizarea celor doi electroliţi menţionaţi. Dacă se urmăreşte însă amplificarea preferenţială a unuia dintre cele două răspunsuri potenţiometrice, este necesară o pereche de electroliţi $\left(C_{\nu_1} A_{\nu_2}\ ;\ \overline{C}\ \overline{\ }_{\nu_1}\ \overline{A}\ \overline{\ }_{\nu_2}\right)$, care să conducă la pante cît mai mari şi de semn opus în raport cu răspunsul dorit şi la pante de acelaşi semn şi cît mai apropiate în modul, în raport cu celălalt răspuns. Este lesne de înţeles că găsirea unei astfel de perechi este foarte dificilă întrucît nu se poate face decît experimental, prin testarea multor electroliţi. În această lucrare se analizează un alt tip de electrod-sumă practic, care are la fel o componentă nernstiană în raport cu χ şi una liniară în raport cu p în răspunsul său potenţiometric total şi se demonstrează teoretic şi experimental că prin cuplarea sa cu un electrod redox adecvat se poate amplifica selectiv componenta liniară în raport cu p.

Consideraţii teoretice

Se consideră electrodul-sumă practic reprezentat prin lanţul electrochimic:

$$\begin{array}{l} ER \mid \underset{g_R}{} \ C^* A^* \ (\underset{I}{S}), H_2O \ // \underset{g_D}{} \ C_{\nu_1} A_{\nu_2} (c), \\ O/\underset{II}{R}, H_2O + SNA\,(p) \end{array} \qquad (8)$$

concentraţiile respective satisfăcînd aceleaşi condiţii (4'):

$$S << c\ ;\ c_0, c_R << c\ ;\ p \leq 0,1 \qquad (8') = (4')$$

De data aceasta, soluţia specială a electrodului, i.e., soluţia apoasă I, conţine electrolitul $C^* A^*$ în concentraţia S, în timp ce soluţia neapoasă de determinat conţine electrolitul $C_{\nu_1} A_{\nu_2}$ în concentraţia $c \gg S$. Cît priveşte electrodul intern de referinţă *ER* el poate fi, de exemplu, un electrod de calomel saturat. Cuplul redox *O/R* este introdus în soluţia de determinat întrucît, după cum se va vedea, în această soluţie urmează să se introducă un fir de platină pentru a se realiza astfel cuplarea electrodului (8) cu electrodul redox Pt| *O/R*.

Pentru a se deduce expresia tensiunii electrice de difuziune g_D, ar trebui refăcută, pas cu pas, demonstraţia din lucrarea [5], care a condus la expresia (5) a tensiunii electrice de difuziune corespunzătoare joncţiunii lichide I//II a electrodului-sumă practic (4). Rezultatul se poate obţine direct prin adaptarea expresiei (5) la noua situaţie. Într-adevăr, se observă că tensiunea electrică g_D a electrodului-sumă practic (8) satisface relaţia evidentă:

$$g_D = g_{I//II} = -g_{II//I} \qquad (9)$$

şi apoi că joncţiunea lichidă II/I a acestui electrod diferă de joncţiunea lichidă I//II a electrodului-sumă practic (4) prin schimbarea solvenţilor între ei. Prin urmare, expresia tensiunii electrice de difuziune $g_{II//I}$ din relaţia (9) se poate deduce din expresia (5) înlocuind pe χ_R prin $\chi(p)$ şi invers, schimbînd pe λ în $-\lambda$ şi ţinînd cont că mărimile, care în relaţiile (5', 5") se referă la soluţia I a lanţului electrochimic (4) se vor referi acum la soluţia II a lanţului electrochimic (8). Rezultă astfel expresia:

$$g_D = -g_{II//I} = -\left(b \ln \chi_R - b \ln \chi(p) - \lambda p\right) = a + b \ln \chi(p) + \lambda p \qquad (10)$$

care doar formal este identică cu expresia (5), întrucît mărimile a, b, λ, χ_R, $\chi(p)$ au de data aceasta semnificaţiile:

$$a = -b \ln \chi_R \qquad (10')$$

$$b = \frac{RT}{F} \cdot \frac{u_C^{II}/z_C - u_A^{II}/|z_A|}{u_C^{II} + u_A^{II}} \cong$$

$$\cong \frac{RT}{F} \cdot \left(t_C^{II}/z_C - t_A^{II}/|z_A|\right) \qquad (10'')$$

$$\lambda = \frac{1}{F}\left(B_C^{ou} \frac{t_C^{II}}{z_C} - B_A^{ou} \frac{t_A^{II}}{z_A}\right) \cong \text{const} \qquad (10''')$$

$$\chi_R = S\left(u_{C^*}^{I} + u_{A^*}^{I}\right)\ ;\ \chi(p) \cong c\left(u_C^{II} + u_A^{II}\right) \qquad (10^{IV})$$

unde B_C^{ou}, B_A^{ou} îşi păstrează înţelesul dat prin relaţiile (5^{IV}, 5^V).

Se consideră acum pila electrochimică:

$$\underset{g_R}{|}\ C^* A^* (S)_{\text{I}}, H_2O \ //\ \underset{g_D}{C_{\nu_1} A_{\nu_2}}(c), O/R_{\text{II}},\ H_2O + SNA(p)\ \underset{-g_{O/R}}{|}\ Pt \qquad (11)$$

rezultată prin cuplarea electrodului-sumă practic (8) cu electrodul redox Pt| *O/R*, a cărui tensiune electrică este:

$$g_{O/R}(p) = g^{\circ}_{O/R}(p) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_0}{a_R} \qquad (12)$$

$$g^{\circ}_{O/R}(p) = \frac{\mu^{\circ}_0(p) - \mu^{\circ}_R(p)}{F} + \frac{\mu_e}{F} \qquad (12')$$

unde s-a indicat faptul că potenţialele chimice standard ale speciilor *O*, *R* depind de *p* şi s-a presupus că raportul a_0/a_R rămîne practic neschimbat pentru $p \leq 0,1 \cdot \mu_e$ reprezintă potenţialul chimic al electronilor în platină şi evident nu depinde de *p*.

Tensiunea electrică a pilei (11) este dată deci de relaţia:

$$U(\chi,p) = g_R + g_D - g_{O/R} \cong g_R + a - \frac{\mu_e}{F} - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_0}{a_R} - \frac{\mu^{\circ}_0(p) - \mu^{\circ}_R(p)}{F} + b \ln \chi(p) + \lambda p \qquad (13)$$

în care primii patru termeni din membrul drept nu depind de *p*.

Scriind relaţia (13) pentru p = 0 şi făcînd apoi diferenţa celor două relaţii se obţine:

$$U(\chi,p) - U(\chi,o) \cong \frac{1}{F} \left[\mu^{\circ}_R(p) - \mu^{\circ}_R(H_2O) - \left(\mu^{\circ}_0(p) - \mu^{\circ}_0(H_2O) \right) \right] + b \ln \frac{\chi(p)}{\chi(o)} + \lambda p \qquad (14)$$

unde cele două diferenţe din paranteza dreaptă reprezintă entalpiile standard de transfer ale celor doi ioni, din apă în amestecul miscibil H_2O + SNA(p). Folosind pentru dependenţele $\mu^{\circ}_R(p)$, $\mu^{\circ}_O(p)$ aproximaţia liniară, se obţine:

$$\mu^{\circ}_R(p) - \mu^{\circ}_R(H_2O) = B^{\circ}_R p \ ;$$

$$\mu^{\circ}_0(p) - \mu^{\circ}_0(H_2O) = B^{\circ}_0 p \qquad (14')$$

mărimile B°_R, B°_0 avînd deci înţelesul:

$$B^{\circ}_R = \frac{d\mu^{\circ}_R(p)}{dp} \cong \text{const} \ ;$$

$$B^{\circ}_0 = \frac{d\mu^{\circ}_0(p)}{dp} \cong \text{const} \qquad (14'')$$

Revenind la (14) se obţine în final:

$$U(\chi,p) - U(\chi,o) = b \ln \frac{\chi(p)}{\chi(o)} + (\lambda + \lambda')\, p \qquad (15)$$

cu:

$$\lambda' = \frac{1}{F} \left(B^{\circ}_R - B^{\circ}_0 \right) \cong \text{const} \qquad (15')$$

Prin urmare, dacă λ şi λ' au acelaşi semn, cuplarea electrodului-sumă practic (8) cu electrosul redox Pt| *O/R* conduce la o amplificare selectivă a componentei liniare în raport cu *p* a răspunsului potenţiometric total al electrodului-sumă practic (8). Cum $\chi(p)$ depinde de *p* în primul rînd prin intermediul mobilităţilor ionilor electrolitului $C_{\nu_1} A_{\nu_2}$, contribuţia celeilalte componente va fi mai mică. Într-adevăr:

$$b \ln \frac{\chi(p)}{\chi(o)} \cong b \frac{\chi(p) - \chi(o)}{\chi(o)} \qquad (15'')$$

$\chi(p)$ modificîndu-se puţin pe intervalul $0 \leq p \leq 0,1$, în timp ce $\chi(o)$ este mult mai mare, avînd în vedere concentraţia suficient de mare a electrolitului $C_{\nu_1} A_{\nu_2}$. Există deci şansa ca dependenţa (15) să poată fi aproximată prin dependenţa liniară:

$$U(\chi,p) - U(\chi,o) \cong (\lambda + \lambda')\, p \qquad (16)$$

dependenţă care, evident, trebuie demonstrată experimental şi asigurată statistic la un nivel de semnificaţie acceptabil.

Partea experimentală

Dispozitivul utilizat pentru efectuarea măsurătorilor este reprezentat schematic în figura 1. În vasul *1* cu pereţi dubli (pentru termostatarea conţinutului) se introduce soluţia electrolitică *2* corespunzătoare compartimentului I al pilei electrochimice (11). În acest mediu se introduce tubul de sticlă *3* prevăzut la extremitatea inferioară cu un dop cu şlif *4*. Tubul se umple cu soluţia electrolitică *5* corespunzătoare compartimentului II al pilei (*11*). În această soluţie este imersat firul de platină *6*. În soluţia electrolitică se mai imersează un electrod de calomel saturat ECS, al cărui fir de platină *7* se leagă la borna pozitivă a milivoltmetrului *8*, la cealaltă fiind legat firul de platină *6*. Milivoltmetrul digital Präcitronic MV 870 folosit are o impedanţă de intrare foarte mare ($10^{13}\ \Omega$) şi măsoară astfel tensiunea electrică $U(\chi,p)$ a pilei electrochimice (*11*).

În toate testele efectuate, soluţia electrolitică 2 a fost o soluţie de KCl 5 x 10^{-3} M. Soluţia electrolitică *5* a conţinut electrolitul $C_{\nu_1} A_{\nu_2}$ într-o concentraţie de 5 x 10^{-1} M şi cuplul redox $\left[Fe(CN)_6\right]^{3-}$ / $\left[Fe(CN)_6\right]^{4-}$,

ambele în concentraţia de 5 x 10^{-3} M. Drept electrolit $C_{\nu_1} A_{\nu_2}$ s-a folosit KCH_3COO, întrucît încercările efectuate în lucrarea [5] cu un mare număr de electroliţi 1-1 valenţi, anume: LiCl, NaCl, NABr, NaI, KCl, KBr, KI, KNO_3, $(C_2H_5)_4NCl$, $(C_2H_5)_4NBr$, $(C_2H_5)_4NI$, KCH_3COO, au arătat că folosirea perechii $(C_2H_5)_4NCl$, KCH_3COO pentru realizarea pilei (6) conduce la cele mai mari variaţii ale tensiunii electrice a acestei pile pentru o variaţie dată a procentului de etanol în amestecul miscibil H_2O + etanol (p). Nu s-au încercat şi alţi electroliţi, deoarece acetatul de potasiu s-a dovedit foarte bun pentru realizarea pilelor electrochimice (*11*), conţinînd amestecurile miscibile studiate: H_2O + etanol (p), H_2O + dimetilsulfoxid (p) şi în plus scopul lucrării este acela de a se arăta posibilităţile electroanalitice ale cuplării electrozilor - sumă cu electrozi redox în pile de tip (*11*) şi nu optimizarea acestor pile.

În fine, după cum se vede în figura 1, volumul soluţiei electrolitice conţinînd electrolitul $C^*A^* \equiv KCl$ este foarte mare comparativ cu volumul soluţiei conţinînd electrolitul KCH_3COO. Prin aceasta s-a urmărit ca impurificările soluţiei electrolitice 2 cu KCl(sat) (din electrodul de calomel saturat) şi cu soluţia electrolitică 5, să nu modifice semnificativ compoziţia soluţiei electrolitice 2.

În tabelul 1 sînt date tensiunile electrice $U(\chi,p)$ în mV pentru amestecurile H_2O + etanol (p) studiate. Pentru fiecare valoare a procentului subunitar p, se indică în tabel modul în care a variat tensiunea electrică $U(\chi,p)$ spre valoarea staţionară corespunzătoare. În ultima coloană a tabelului se dă diferenţa $U(\chi,p) - U(\chi,o)$, care, după cum se vede, variază cu 20,3 mV pentru o modificare a procentului de alcool etilic de la 0% la 10%. Pentru a se vedea măsura în care $U(\chi,p) - U(\chi,o)$ depinde liniar de p s-a efectuat o prelucrare statistică a datelor experimentale din tabelul 1 printr-o analiză de regresie liniară şi de varianţă a regresiei [11], prelucrarea rezumată în tabelul 2. După cum se vede, s-a obţinut un

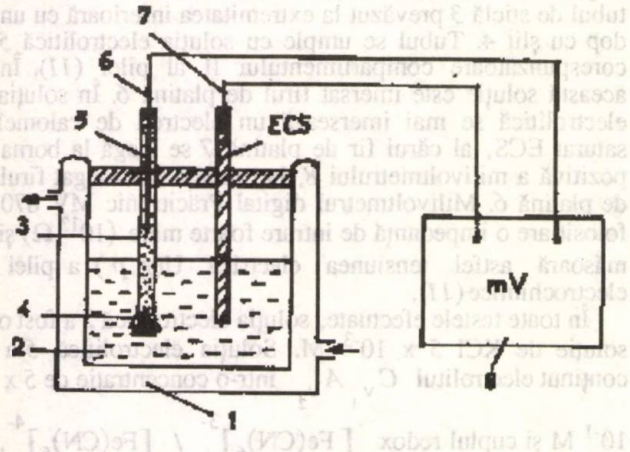


Fig. 1. Schema de principiu a instalaţiei experimentale utilizate

coeficient de corelaţie liniară $r = 0,999$, care este semnificativ diferit de zero cu un coeficient de risc mai mic decît 0,01 întrucît depăşeşte valoarea indicată în tabel de 0,9172, corespunzătoare unui număr de grade de libertate de $f = 6 - 2 = 4$ şi acestui nivel de semnificaţie [12]. Din tabelul 2 se mai vede că în timp ce intervalul de încredere al valorii pantei dreptei de regresie este foarte depărtat de valoarea zero, cel al valorii distanţei la origine a acestei drepte se plasează destul de simetric în jurul acestei valori. Rezultă astfel că dreapta de regresie are o pantă puternic semnificativă şi o distanţă la origine a cărei valoare nu diferă semnificativ de zero. Cu alte cuvinte, prelucrarea statistică a datelor experimentale a condus la concluzia că pe intervalul $0 < p \leq 0,1$ tensiunile electrice $U(\chi,p)$ ale pilelor de tip (11) studiate pot fi exprimate prin dependenţa liniară (16), asigurată statistic la un nivel de semnificaţie $\alpha > 0,99$. Această concluzie dovedeşte că în domeniul menţionat componenta nernstiană în raport cu χ a răspunsului electroanalitic (15) este neglijabilă în raport cu cealaltă componentă, i.e., cea liniară în raport cu p şi pledează pentru inegalităţile $|b| < \lambda + \lambda'$ respectiv $\left| \ln [\chi(p) / \chi(o)] \right| < p ; 0 < p \leq 0,1$.

Se va arăta că aceste inegalităţi au într-adevăr loc. O estimare rapidă a valorii pantei b se poate face observînd că modificarea concentraţiei electrolitului $C_{\nu_1} A_{\nu_2}$, fără a modifica însă concentraţiile speciilor O, R, conduce la o modificare a tensiunii electrice $U(\chi,o)$ doar prin intermediul termenului $b \ln \chi(o)$, întrucît $U(\chi,o) \cong \text{const} + b \ln \chi(o)$ (vezi relaţia (13) pentru $p = 0$). Rezultă astfel:

$$b \cong \frac{U(\chi_2;o) - U(\chi_1;o)}{\ln(\chi_2/\chi_1)} \cong \frac{U(c_2;o) - U(c_1;o)}{\ln(c_2/c_1)} \qquad (17)$$

unde prin c_1, c_2 s-au notat concentraţiile electrolitului $C_{\nu_1} A_{\nu_2} = KCH_3COO$ în două pile de tip (11), care în rest sînt identice, prin $U(c_1;o)$, $U(c_2;o)$ tensiunile lor electrice şi s-a ţinut cont de faptul că valoarea conductivităţii χ o dă practic electrolitul majoritar KCH_3COO, i.e., $\chi \cong c\,(u_K + u_{CH_3COO})$. Experinţele noastre au condus la valorile $U(c_1;o) = -195,6$ mV, $U(c_2;o) = -220,0$ mV, corespunzător concentraţiilor $c_1 = 10^{-1}$ M, $c_2 = 5 \times 10^{-1}$ M şi deci la o pantă $b = -15,2$ mV, care este mult mai mică (în modul) decît panta $\lambda + \lambda' = 199,14$ mV (vezi valoarea B din tabelul 2). Cît priveşte termenul logaritmic, el poate fi aproximat prin:

$$\ln \frac{\chi(p)}{\chi(o)} = \ln\left(1 + \frac{\chi(p) - \chi(o)}{\chi(o)}\right) \cong \frac{\chi(p) - \chi(o)}{\chi(o)} \qquad (18)$$

Tabelul 1

TENSIUNILE ELECTRICE $U(\chi,p)$ ÎN mV ALE PILELOR ELECTROCHIMICE

ECS| KCL (S), H_2O // $KCH_3COO(c)$, $O/R(c')$, H_2O + etanol (p)| Pt, UNDE $O = [Fe(CN)_6]^{3-}$, $R = [Fe(CN)_6]^{4-}$;

$c = 5 \cdot 10^{-1}$ M ; $[O] = [R] = c' = 5 \cdot 10^{-3}$ M ; $S = 5 \cdot 10^{-3}$M.

ECS = ELECTROD DE CALOMEL SATURAT, LEGAT LA BORNA POZITIVĂ A INSTRUMENTULUI DE MĂSURĂ.

χ = CONDUCTIVITATEA SOLUȚIEI KCH_3COO (c), $O/R(c')$, H_2O + ETANOL (p). T = 293 K

p \ t, min	1	3	6	9	12	15	18	$U(\chi,p) - U(\chi,o)$
0,00		-158,6	-159,2	-159,1	-158,6	-158,3	-158,3	0,0
0,02	-150,9	-152,4	-153,3	-153,6	-153,7	-153,5	-153,5	4,8
0,04	-146,1	-148,3	-149,5	-149,8	-150,2	-150,3	-150,4	7,9
0,06	-143,7	-145,1	-145,8	-145,9	-146,0	-146,1	-146,1	12,2
0,08	-141,3	-141,6	-142,0	-142,2	-142,3	-142,3	-142,3	16,0
0,10	-135,5	-135,9	-137,5	-137,8	-138,0	-138,0	-138,0	20,3

Tabelul 2

PRELUCRAREA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE $\Delta U = U(\chi,p) - U(\chi,o)$ DIN TABELUL 1, PRINTR-O ANALIZĂ DE REGRESIE LINIARĂ

p	$U(\chi,p)$, mV	ΔU, mV	Coeficient de corelație	Ecuația dreptei de regresie $\Delta U = A + Bp$	Precizia dreptei de regresie
0,00	-158,3	0,0	$r = \frac{[p\Delta U]}{\sqrt{[p^2]\,[(\Delta U)^2]}} = 0,999$	$A = \overline{\Delta U} - B\,\overline{p} = 0,243$	$s_A^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{\overline{p}^2}{[p^2]}\right) s^2 = 0,07$; $s_A = 0,265$
0,02	-153,5	4,8		$B = \frac{[p\Delta U]}{[p^2]} = 199,14$	$s_B^2 = s^2 / [p^2] = 19,10$; $s_B = 4,37$
0,04	-150,4	7,9		$\Delta U = 0,243 + 199,14\,p$	$s_{\Delta U}^2 = s_A^2 + s_B^2 p^2 = 0,07 + 19,10\,p^2$
0,06	-146,1	12,2			
0,08	-142,3	16,0			
0,10	-138,0	20,3			
0,30		61,2			
$\overline{p}$ = 0,05		$\overline{\Delta U}$ = 10,2			

$$[p^2] = \sum p_i^2 - \frac{\left(\sum p_i\right)^2}{n} = 0,007 \; ; \; [(\Delta U)^2] = \sum (\Delta U)_i^2 - \frac{\sum (\Delta U)_i^2}{n} = 278,14$$

$$[p\Delta U] = \sum p_i (\Delta U)_I - \frac{\left(\sum P_I\right)\left(\sum (\Delta U)_I\right)}{n} = 1,394 \; ;$$

$$s^2 = \frac{\sum \left((\Delta U)_i - (A + Bp_i)\right)^2}{n - 2} = 0,1337$$

intervale de încredere:

$$A \in \left(0.243 \pm t_{n-2}^{0.99}\, 0.265\right) \equiv (-0.977 \; ; \; 1.463)$$

$$B \in \left(199.14 \pm t_{n-2}^{0.99}\, 4.37\right) \equiv (179.02 \; ; \; 219.26)$$

$$t_{n-2}^{0.99} = t_4^{0.99} = 4,604$$

şi, în continuare, avînd în vedere expresia conductivităţii χ în funcţie de mobilităţile ionilor electrolitului majoritar:

$$\ln \frac{\chi(p)}{\chi(o)} \cong \frac{u_K(p) + u_{CH_3COO}(p) - \left[u_K(o) + u_{CH_3COO}(o)\right]}{u_K(o) + u_{CH_3COO}(o)} \cong \quad (18')$$

Prin urmare, termenul logaritmic reprezintă variaţia relativă a sumei mobilităţilor ionilor majoritari corespunzătoare procentului subunitar p. Dacă valoarea absolută a acestui termen ar fi egală cu p, atunci raportul celor două componente ale răspunsului electrochimic (15) ar fi egal cu raportul modulelor pantelor acestor componente, adică cu $(\lambda + \lambda') / |b| = 13,1$. Într-o astfel de situaţie, componenta nernstiană ar reprezenta 7,1% din răspunsul electroanalitic total, adică nu ar mai fi neglijabilă faţă de cealaltă componentă (în proporţie de 92,9%), cum a arătat prelucrarea statistică din tabelul 2. În consecinţă, în intervalul $0 < p \leq 0,1$, are loc inegalitatea $|\ln \chi(p) / \chi(0)| < p$, din care rezultă (avînd în vedere expresia (18')) următoarea relaţie privind suma mobilităţilor ionilor K^+ şi CH_3COO^- în amestecurile etanolice H_2O + etanol (p) studiate:

$$u_K(p) + u_{CH_3COO}(p) > (1-p)\left[u_K(o) + u_{CH_3COO}(o)\right] \quad (0 < p \leq 0.1) \quad (19)$$

Este momentul să se compare răspunsurile electroanalitice $U(\chi,p) - U(\chi,o)$ ale pilelor de tip (11) studiate în această lucrare cu cele ale pilelor electrochimice de tip (6) studiate în lucrarea [5]. Ambele răspunsuri se referă la amestecul H_2O + etanol (p) şi conţin aceleaşi două componente: cea nernstiană în raport cu χ şi cea liniară în raport cu p (vezi relaţiile (7) şi (15)), dar pantele lor diferă. Astfel, pilele de tip (6), rezultate prin cuplarea a doi electrozi - sumă, au condus la valorile -15,36 mV, respectiv -78,52 mV, iar pilele de tip (11), rezultate prin cuplarea unui electrod-sumă cu un electrod redox, la valorile -15,2 mV, respectiv 199,14 mV. După cum se vede, raportul modulelor pantelor celor două componente este în primul caz 5,1 iar în cel de al doilea caz 13,1, adică de 2,6 ori mai mare. Pentru a se înţelege mai adînc semnificaţia acestei amplificări, se observă mai întîi că raportul celor două componente ale răspunsului electroanalitic (15) este egal cu produsul dintre raportul pantelor acestor componente şi raportul $p / \ln[\chi(p)/\chi(o)]$. După cum s-a văzut, modulul ultimului raport este supraunitar în cazul pilelor (11), ca o consecinţă a faptului că în cazul acestor pile componenta nernstiană în raport cu χ s-a dovedit a fi neglijabilă faţă de cea liniară în raport cu p. Cum prelucrarea statistică a datelor experimentale, obţinute în lucrarea [5], a condus la aceeaşi concluzie cu privire la cele două componente, rezultă că modulul raportului $p / \ln[\chi(p)/\chi(o)]$ este supraunitar şi în cazul pilelor de tip (6). Cît priveşte valoarea acestui raport, ea este aproximativ aceeaşi în ambele cazuri, întrucît variaţia relativă a sumei mobilităţilor ionilor electrolitului majoritar - mărime care exprimă termenul logaritmic (vezi relaţia (18')) - are aproximativ aceeaşi valoare în cele două tipuri de pile. Într-adevăr, cele două soluţii de determinat au acelaşi solvent: H_2O + etanol (p) şi ca urmare deşi nu conţin aceiaşi ioni, variaţiile relative ale mobilităţile acestor ioni cu procentul p de alcool sînt practic aceleaşi. Cele prezentate permit să se dea şi o altă semnificaţie amplificării de 2,6 ori a raportului modulelor pantelor celor două componente, cînd se trece de la pilele de tip (6) la cele de tip (11). Într-adevăr, raportul $p / \ln[\chi(p)/\chi(o)]$ păstrîndu-şi, în primă aproximaţie, valoarea, această amplificare reprezintă totodată şi amplificarea raportului celor două componente însăşi ale răspunsului potenţiometric total $U(\chi,p) - U(\chi,o)$. Prin urmare, cel de al doilea mod de cuplare (i.e., electrod-sumă cu electrod redox) conduce la o amplificare selectivă a componentei liniare în raport cu p. Cum, în plus, apare şi o mărire de 2,53 ori a modulului acestei component , rezultă clar că pilele de tip (11) sînt net superioare pilelor de tip (6) pentru determinarea procentului p de solvent neapos conţinut într-un amestec miscibil al acestuia cu apa.

În continuare se va trece la cel de al doilea amestec miscibil studiat: H_2O + dimetilsulfoxid (p). Autorii s-au fixat asupra acestui solvent neapos, care se va nota în lucrare prin DMSO, întrucît momentul său dipolar fiind mare, comparativ ce cel al etanolului (i.e., 4,3 D faţă de 1,70 D) era de presupus că se vor modifica semnificativ valorile entalpiilor standard de transfer ionice care apar în expresia pantei $\lambda + \lambda'$ şi prin aceasta însăşi valoarea acestei pante.

În tabelul 3 sînt date valorile tensiunilor electrice $U(\chi,p)$ ale pilelor de tip (11) conţinînd amestecurile miscibile H_2O + DMSO(p) studiate. Întrucît, după cum se va vedea, panta componentei liniare în raport cu p a răspunsului potenţiometric total este acum de peste două ori mai mare decît cea din cazul amestecurilor H_2O + etanol (p), s-a extins domeniul de investigaţie pînă la p = 0,2. Ca şi în cazul tabelului 1, se indică şi în acest tabel, pentru fiecare valoare a procentului subunitar p, modul în care a variat tensiunea electrică $U(\chi,p)$ spre valoarea staţionară corespunzătoare trecută în ultima coloană a tabelului (i.e., cea pentru timpul de 15 min). Experienţele care au condus la valorile din tabelul 3 au fost efectuate în aceeaşi zi. Repetînd aceste experienţe de încă patru ori s-au obţinut pentru fiecare procent p cinci valori $U(\chi,p)$, ale căror medii sînt trecute în cea de a doua coloană a tabelului 4. Tabelul 4 este similar tabelului 2 şi prezintă rezultatele prelucrării statistice a acestor valori medii $U(\chi,p)$. Concluziile ce se desprind din acest tabel, privitor la amestecurile H_2O + DMSO(p), sînt identice cu cele care s-au desprins din tabelul 2, referitor la amestecurile H_2O + etanol(p). Într-adevăr, dependenţa $U(\chi,p) - U(\chi,o)$ vs p este liniară pe întreg intervalul $0 < p \leq 0,2$ - fiind asigurată statistic printr-un coeficient de corelaţie liniară semnificativ diferit de zero la un nivel de semnificaţie $\alpha > 0,99$ - cu o pantă $B = \lambda + \lambda' = 455,5$ mV (deci puternic semnificativă) şi o distanţă la origine care nu diferă semnificativ de zero (intervalul ei de încredere conţinînd în interior valoarea zero). Valoarea mult mai mare a pantei $\lambda + \lambda'$ permite o determinare mult mai precisă a procentului de DMSO în amestecurile miscibile H_2O + DMSO(p), comparativ cu

Tabelul 3

TENSIUNILE ELECTRICE $U(\chi,p)$ ÎN mV ALE PILELOR ELECTROCHIMICE

ECS | $KCl(S), H_2O$ // $KCH_3COO(c), O/R(c'), H_2O$ + DIMETILSULFOXID (p) | Pt,

UNDE $O = [Fe(CN)_6]^{3-}$, $R = [Fe(CN)_6]^{4-}$; $c = 5 \cdot 10^{-1}$ M; $[O] = [R] = c' = 5 \cdot 10^{-3}$ M.

ECS = ELECTROD DE CALOMEL SATURAT, LEGAT LA BORNA POZITIVĂ A INSTRUMENTULUI DE MĂSURĂ.

χ = CONDUCTIVITATEA SOLUŢIEI $KCH_3COO(c), O/R(c'), H_2O$ + DIMETILSULFOXID (p). T = 293 K

p \ t, min	1	3	6	9	12	15
0,00	-214,3	-216,7	-217,9	-218,4	-218,5	-218,6
0,02	-209,4	-209,6	-209,6	-209,7	-209,7	-209,7
0,04	-199,6	-200,1	-200,0	-200,0	-200,0	-200,0
0,06	-188,2	-189,9	-190,6	-190,6	-190,6	-190,6
0,08	-177,3	-179,6	-180,7	-181,2	-181,5	-181,8
0,10	-168,2	-171,5	-172,7	-172,8	-173,0	-173,1
0,12	-162,2	-163,6	-164,2	-164,1	-164,1	-164,1
0,14	-153,4	-154,6	-155,0	-155,2	-155,2	-155,2
0,16	-142,2	-144,6	-145,6	-145,9	-146,1	-146,1
0,18	-135,6	-136,8	-137,2	-137,1	-137,1	-137,1
0,20	-127,4	-128,2	-128,4	-128,4	-128,4	-128,4

posibilităţile aceleiaşi metode în cazul amestecurilor H_2O + etanol(p). Aceasta rezultă şi din compararea mărimilor $s^2_{\Delta U}$ din cele două tabele, mărimi care măsoară preciziile celor două drepte de regresie.

În concluzie, pilele de tip (11) obţinute prin cuplarea adecvată a unui electrod-sumă cu un electrod redox, îndeplinesc toate condiţiile cerute pentru a putea fi folosite cu succes la determinarea conţinutului de sovent neapos într-un amestec miscibil al acestuia cu apa, mărimea răspunsului potenţiometric depinzînd foarte mult de mărimea momentului dipolar al solventului neapos.

Concluzii

Cercetările anterioare efectuate de autorii [1-5] au început cu elaborarea teoretică şi experimentală a electrodului - sumă (sau de conductivitate), electrod, principial nou, bazat pe teoria potenţialului de difuziune şi au continuat cu prezentarea unor aplicaţii electroanalitice ale acestui nou tip de electrod. Este vorba de determinarea conductivităţii (χ) a unei soluţii electrolitice apoase (de unde denumirea de electrod de conductivitate) - şi prin acestea de determinarea aproximativă a concentraţiei totale de ioni liberi din acea soluţie (de unde denumirea de electrod-sumă, sau însumator) - de determinarea procentului subunitar (p) de sovent neapos (SNA) conţinut într-un amestec miscibil al acestuia cu apa, respectiv de determinarea concomitentă a conductivităţii χ şi a procentului p într-o soluţie electrolitică avînd ca solvent un amestec miscibil H_2O + SNA(p). În toate aceste aplicaţii, semnalul analitic îl reprezintă tensiunea electrică $U(\chi,p)$ a unei pile electrochimice rezultate prin cuplarea - prin intermediul soluţiei electrolitice de determinat - unui electrod-sumă cu un electrod de referinţă (e.g., de calomel saturat), sau cu un alt electrod-sumă. În ultimul mod de cuplare se urmăreşte amplificarea, după caz, fie a componentei liniare în raport cu ln χ a tensiunii electrice $U(\chi,p)$ (cînd cei doi electrozi-sumă au pantele b opuse ca semn), fie a componentei liniare în raport cu p (cînd pantele λ şi λ' sînt opuse ca semn), fie a ambelor componente (cînd atît b şi b', cît şi λ şi λ' sînt opuse ca semn).

De remarcat că electrozii-sumă practici utilizaţi în cercetările precedente efectuate de autori în scopurile analitice menţionate, îşi conţin electrolitul majoritar - electrolit care determină mărimea pantelor b şi λ (vezi relaţiile $5''$-5^V) - în soluţiile lor speciale (apoase) şi la o concentraţie mult mai mare decît suma concentraţiilor tuturor ionilor liberi din soluţia neapoasă de determinat respectivă, al cărei solvent este amestecul miscibil H_2O + SNA(p), unde p este suficient de mic (de regulă $p \leq 0,1$). Prin urmare, aceşti electrozi-sumă pot fi folosiţi în soluţii electrolitice neapoase cu încărcătură ionică totală redusă şi cu conţinut mic de solvent neapos (vezi şi relaţiile (4')).

Tabelul 4

PRELUCRAREA STATISTICĂ A DATELOR EXPERIMENTALE $\Delta U = U(\chi,p) - U(\chi,o)$ DIN TABELUL 3, PRINTR-O ANALIZĂ DE REGRESIE LINIARĂ

p	$U(\chi,p)$, mV	ΔU, mV	Coeficient de corelaţie	Ecuaţia dreptei de regresie $\Delta U = A + Bp$	Precizia dreptei de regresie
0,00	-220,0	0,01	$r = \frac{[p\Delta U]}{\sqrt{[p^2]\,[(\Delta U)^2]}} = 0,999$	$A = \overline{\Delta U} - B\,\overline{p} = 0,286$	$s_A^2 = \left(\frac{1}{n} + \frac{\overline{p}^2}{[p^2]}\right)$ $s^2 = 0,0195$; $s_A = 0,14$
0,02	-210,9	9,1		$B = \frac{[p\Delta U]}{[p^2]} = 455,50$	$s_B^2 = s^2 / [p^2] = 1,396$ $s_B = 1,18$
0,04	-201,5	18,5		$\Delta U = 0,286 + 455,5\,p$	$s_{\Delta U}^2 = s_A^2 + s_B^2 p^2 = 0,0195 + 1,396\,p^2$
0,06	-192,1	27,9			
0,08	-183,0	37,0			
0,10	-174,0	46,0			
0,12	-164,8	55,2			
0,14	-155,8	64,2			
0,16	-146,9	73,1			
0,18	-137,9	82,1			
0,20	-128,9	91,1			
1,10		504,2			
$\overline{p} = 0,1$		$\overline{\Delta U} = 45,84$			

$$[p^2] = \sum p_i^2 - \frac{\left(\sum p_i\right)^2}{n} = 0,044 ;$$

$$[(\Delta U)^2] = \sum (\Delta U)_i^2 - \frac{\left(\sum (\Delta U)_i\right)^2}{n} = 9129,69$$

$$[p\Delta U] = \sum p_i (\Delta U)_i - \frac{\left(\sum p_i\right)\left(\sum (\Delta U)_i\right)}{n} = 20,042$$

$$s^2 = \frac{\sum \left((\Delta U)_i - (A + Bp_i)\right)^2}{n - 2} = 0,0614$$

intervale de încredere:

$$A \in \left(0.286 \pm t_{n-2}^{0.99}\ 0.14\right) \equiv (-0.169\ ;\ 0.741)$$

$$B \in \left(455.5 \pm t_{n-2}^{0.99}\ 1.18\right) \equiv (451.6\ ;\ 459.3)$$

$$t_{n-2}^{0.99} = t_9^{0.99} = 3,25$$

Cercetările întreprinse în acest an aduc două elemente de noutate, foarte importante. În primul rînd, ele folosesc electrozi-sumă practici care, evident, se încadrează şi ei în schema generală (2), dar diferă de electrozii-sumă practici folosiţi în cercetările anterioare prin faptul că acum electroliţii lor majoritari se găsesc în soluţiile neapoase de determinat, iar soluţiile lor speciale (apoase) conţin un electrolit adecvat la o concentraţie mult mai mică decît cea a electrolitului majoritar respectiv (vezi inegalităţile (8') referitoare la electrod-sumă practic (8)). Cum electrolitul majoritar (în cazul cercetărilor experimentale efectuate de autori KCH_3COO) se poate adăuga în soluţia electrolitică neapoasă de determinat la o concentraţie dorită, aceşti electrozi-sumă practici au avantajul că pot fi folosiţi şi în soluţii electrolitice neapoase cu încărcătură ionică totală mai mare, dacă se asigură o concentraţie corespunzător mai mare a electrolitului majoritar. În al doilea rînd, ele demonstrează că prin cuplarea adecvată a unui astfel de electrod-sumă practic cu un electrod redox Pt | *O/R* - speciile *O*, *R* fiind introduse odată cu electrolitul majoritar în soluţia neapoasă de determinat (respectîndu-se inegalităţile (8')) - se poate amplifica selectiv panta componentei liniare în raport cu *p* a tensiunii electrice *U* (χ, p) şi că această amplificare este cu atît mai mare cu cît entalpiile standard de transfer ale speciilor *O*, *R* din apă în amestecul miscibil $H_2O + SNA(p)$, sînt mai mari.

Bibliografie

1. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., LEIBOVICI, A. şi IVANOV, L., Brevet RO, nr. 71465/25, 1979.
2. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S. şi IVANOV, L. Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, nr. 4, 1982, p. 367.
3. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L. şi POPOVICI, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **35**, nr. 12, 1984, p. 1130.
4. BONCIOCAT, N., BORDA, M., BORCA, S., IVANOV, L., OPREA, S. şi BACIU, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, nr. 7, 1985, p. 660
5. BONCIOCAT, N., BORDA, M., PAPADOPOL, E. şi BACIU, L., Rev. Chim. (Bucureşti), **42** nr. 10-12, 1991, p. 504
6. HENDERSON, P., Z. phys. Chem., **59**, 1907, p. 118; 63, 1908, p. 325.
7. HERMANS, J.J., Rec. Trav. Chim., **57**, 1938, p. 1373; 58, 1939, p. 99.
8. VETTER, K.J., "Electrochemical Kinetics", Ed. Academic Press, New York - London, 1967, p. 49.
9. BONCIOCAT, N., Electrochim. Acta, **16**, 1971, p. 509.
10. BONCIOCAT, N., Teză de doctorat, Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timişoara, 1971.
11. BLISS, C.I., "The statistics of bio-assay", Ed. Academic Press Inc. Publ., New York, 1952, p. 460.
12. xxx "Geigy Scientific Tables", **2**, Ed. Ciba-Geigy Limited, Basle, Switzerland, 1982, p. 63.

Intrat în redacţie: 6.V.1991

brevete

Compoziţie medicamentoasă cu acţiune miocardoprotectoare
Brevet RO nr. 101 670

Invenţia de faţă prezintă o compoziţie medicamentoasă.

Compoziţia, conform invenţiei, se realizează prin asocierea ascorbatului de magneziu cu carnitina (acidul trimetilamino-4-hidroxi-3-butiric), dizolvate în solvenţi, în sine cunoscuţi, apă.

Compoziţia medicamentoasă, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- lărgeşte gama produselor cu acţiune miocardoprotectoare şi de creştere a performanţei musculare.

Cerere de brevet nr.: 133 977
Int. Cl.[5]: A 61 K 31/375
Solicitant; Titular: Intreprinderea de Medicamente, Bucureşti

Procedeu de stanare a oţelului inoxidabil
Brevet RO nr. 101 545

Invenţia se referă la un procedeu de stanare electrochimică a incintelor de oţel tip 340 L (W.1.4306).

Invenţia aparţine domeniului acoperirii metalice.

Procedeul, conform invenţiei, este alcătuit din următoarele etape: degresare-spălare-decapare-spălare-stanare-spălare.

După fiecare etapă se introduce argon sub presiune pentru a evita contactul interiorului incintei cu oxigenul din aer şi oxidarea. Se obţine un strat de staniu cu grosimea de 50-500 μm, uniform şi aderent, necesar turnării aderente a plumbului.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- permite stanarea electrochimică a incintelor din oţel tip 340 L (W.1.4306), în vederea turnării aderente a plumbului pentru fabricarea carcaselor camerelor de ionizare, necesare centralelor nuclearo-energetice.

Cerere de brevet nr.: 133 515
Int. Cl.[5]: C 25 D 3/30
Solicitant; Titular: Institutul de Cercetări de Fabricaţie pentru Produse Plate şi Acoperiri Metalice, Galaţi

MIRCEA OLTEANU
LUCIA BEJAN
NICOLAE GEORGESCU
GABRIELA MOLDOVAN

Cercetări privind reducerea selectivă cu metanol a oxizilor de zinc şi de plumb din "pulberea albastră"

C.Z. : 66.094.2

The possibility of using methanol as a reducing agent for Zn and Pb recovery from the "blue powder" has been studied. The "blue powder" is a by-product in Imperial Smelting Process (I.S.P.) at I.M.M.N. Copşa Mică and it represents up to 30% of the initial raw material. It has a very complex chemical composition where the compounds reducible to the respective metals are mainly ZnO and PbO. The selective recovery of Zn and Pb from the "blue powder" is based upon two factors: 1) the different reduction temperatures of the two oxides and 2) the instantaneous volatilization of thus formed metallic Zn. The reducing activity of the methanol is materialized through the combined reducing activities of CO and H_2, the two main compounds resulting by its decomposition at high temperatures.

Исследовали возможность использованя метанола в качестве восстановителя в рекуперации цинка и свинца "синего порошка" подпродукт процедуры I.S.P. (Imperial Smelting Process) в ИММН, г.Копша Мика. "Синий порошок" представляет до 30% сырья и имеет комплексный химический состав, в которых восстановительные соединения у соответствующих металлов в основном ZnOи PbO. Селективная регенерация Zn и Pb основывается на разные температуры восстановления двух окисей, а также на возгонку металлического Zn сразу же после образовании.Восстановительное деиствие метанола представляет восстановительные деиствия комбинированые с CO и H-главные продукы его разложения

Procedeul Imperial Smelting Process (I.S.P.) de la I.M.M.N. Copşa Mică constă în reducerea concomitentă a plumbului şi zincului în cuptoare verticale şi anume: concentratele plumbo-zincoase sînt supuse unui proces de prăjire aglomerată în urma căreia sulfurile respective sînt transformate în oxizi. Şarja destinată reducerii propriu-zise este formată dintr-un amestec auto-fondant (oxizi-fondanţi) şi cocs preîncălzit la 800° C (agent de reducere) şi este alimentată la partea superioară a furnalului printr-un sistem clopot, aerul necesar combustiei fiind introdus la baza furnalului prin gurile de vînt. În urma reacţiilor de reducere a ZnO, Zn metalic format se volatizează, vaporii de zinc fiind apoi prinşi la partea superioară a furnalului într-o ploaie de plumb topit cu formarea unei soluţii solide de zinc în plumb. Datorită temperaturilor diferite de topire, se realizează apoi separarea celor două metale cu recircularea plumbului în proces. În ceea ce priveşte plumbul rezultat în stare lichidă, în urma reducerii concentratelor plumbo-zincoase cu cocs, acesta se colectează în creuzetul furnalului împreună cu sterilul aglomeratului autofondant.

Ca urmare a procesului de reducere propriu-zis, se formează şi un subprodus numit „pulbere albastră", care poate reprezenta pînă la 30% din materia primă iniţială şi în care conţinutul în zinc şi plumb ajunge pînă la 50% şi respectiv 25%. În „pulberea albastră", Zn se află sub formă de ZnO, Zn metalic dizolvat în Pb şi eventual feriţi ($ZnO.Fe_2O_3$) şi ZnS, iar Pb sub formă de Pb metalic, soluţii solide de Zn în Pb, PbO, feriţi ($PbO.Fe_2O_3$) şi silicaţi ($PbO.SiO_2$). Alături de compuşii de zinc şi plumb, majoritari, în „pulberea albastră" se găsesc, în proporţie de pînă la 25%, oxizi de fier, cadmiu, siliciu, între care se realizează combinaţii complexe de tip ferite sau silicaţi. Dat fiind complexitatea compoziţiei „pulberii albastre", reducerea acesteia este de fapt o sumă de reacţii de reducere a ZnO, PbO, CdO, FeO, dizolvaţi parţial în Pb topit şi/sau ca strat superficial de oxizi ce înconjoară picăturile metalice solidificate de plumb.

Procesul propus pentru recuperarea Zn şi Pb prin reducerea selectivă a oxizilor din „pulberea albastră" se bazează, pe de o parte, pe diferenţa dintre temperaturile de reducere ale celor doi oxizi (PbO se reduce la

Dr. chim. MIRCEA OLTEANU, chim. LUCIA BEJAN şi chim. NICOLAE GEORGESCU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică – Bucureşti.
Ing. GABRIELA MOLDOVAN, Întreprinderea Metalurgică pentru Metale Neferoase – Copşa Mică

temperaturi cu aproximativ 300° C mai scăzute decît ZnO) şi pe de altă parte, pe faptul că reducerea ZnO are loc concomitent cu volatilizarea Zn format, ceea ce permite separarea acestuia din urmă.

În această lucrare se prezintă rezultatele experimentărilor întreprinse pentru recuperarea Zn şi Pb prin reducere selectivă a ZnO şi PbO din „pulberea albastră", utilizînd metanolul drept agent reducător. Această soluţie s-a aplicat datorită tendinţei generale, pe plan mondial, de găsire a noi agenţi reducători care să înlocuiască cocsul metalurgic al cărui preţ este în continuă creştere, tendinţă manifestată prin încercările tot mai numeroase de punere la punct a unor procedee de reducere a minereurilor feroase şi neferoase cu ajutorul hidrocarburilor, a alcoolilor inferiori sau a amestecurilor de hidrocarburi cu alcooli inferiori [1-13].

Acţiunea reducătoare a metanolului se manifestă prin activităţile reducătoare combinate ale CO şi H_2, principalii produşi rezultaţi prin descompunerea sa. Reducerea oxizilor metalici are loc conform reacţiilor:

$$MeO + CO \rightleftarrows Me + CO_2$$
$$MeO + H_2 \rightleftarrows Me + H_2O$$

După cum se vede reacţiile sînt reversibile, sensul lor putînd fi dirijat, spre dreapta sau spre stînga, prin modificarea condiţiilor de temperatură, presiuni de vapori, concentraţie, timp. În plus, într-un caz real, reacţiile acestea se complică şi mai mult datorită reacţiilor secundare de reoxidare datorită formării CO_2 şi H_2O în urma reacţiei principale, precum şi prin reacţia Bell-Boudouard, cu depunere de negru de fum:

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

Descompunerea metanolului cu formarea amestecului reducător $CO + H_2$ se realizează catalitic la temperaturi de 250-300° C, sau prin cracare termică la temperaturi peste 700° C. Dat fiind faptul că reducerea oxizilor metalici se face la temperaturi de 900-1000° C, s-a adoptat procedeul de cracare a metanolului, proces în urma căruia se obţine un amestec gazos cu raportul H_2 / CO = 2 / 1 (66% H_2 - 33% CO, restul de 1% fiind CO_2, CH_4 şi vapori de apă).

Un mare avantaj al metanolului, faţă de alţi alcooli inferiori, este acela că la cracare se obţin amestecuri de gaze a căror compoziţii variază puţin cu temperatura şi care, ceea ce este foarte important, rămîn constante în timp [14-18]. Un alt avantaj al utilizării metanolului este acela că el este singura substanţă organică care crachează practic fără depunere de negru de fum.

Amestecul reducător $CO + H_2$ se poate realiza direct în reactorul de reducere prin instilarea lichidului sau separat, într-o instalaţie specială de cracare termică a metanolului. S-a adoptat cea de a doua metodă care are avantajul unui control precis al compoziţiei amestecului gazos înainte de introducerea sa în reactorul de reducere şi de asemenea, permite diluarea metanolului (şi implicit a amestecului $CO + H_2$) cu gaz inert.

În continuare se vor prezenta rezultatele experimentale obţinute de autori privind reducerea cu metanol a oxizilor de zinc şi plumb din „pulberea albastră".

Partea experimentală

Instalaţia de laborator utilizată este constituită din patru unităţi principale:

-reactorul pentru cracarea termică a metanolului cu formarea amestecului gazos reducător $CO + H_2$,

-reactorul de reducere propriu-zis,

-sistemul de debitare a metanolului lichid şi de purificare şi debitare a amestecului reducător,

-cromatograful de gaze, cu care se analizează atît compoziţia gazelor rezultate la cracare (amestecul reducător), cît şi cea a gazelor formate în urma reacţiilor de reducere.

Schema de principiu a instalaţiei este prezentată în figura 1. Cele două componente principale ale instalaţiei utilizate sînt reactorul de cracare termică a metanolului şi respectiv reactorul de reducere. În continuare se vor prezenta în detaliu aceste subansambluri.

În figura 2 est · redat schematic reactorul de caracare a metanolului pentru obţinerea amestecului reducător $CO + H_2$. Metanolul lichid se alimentează la partea superioară cu ajutorul unei pompe peristaltice dozatoare şi este instilat într-un vaporizator cu ajutorul unui curent dozat de argon. Amestecul argon-vapori de metanol este apoi introdus în reactorul de cracare în care se realizează amestecul reducător. Amestecul $CO + H_2 + Ar$ este transferat în reactorul principal de reducere, în care se află oxizii de zinc şi plumb, sau respectiv „pulberea albastră".

Reactorul de reducere (fig.3) este confecţionat în întregime din cuarţ şi este prevăzut cu un „deget rece" la partea inferioară în vederea condensării vaporilor de zinc formaţi. Atît reactorul de cracare, cît şi cel de reducere sînt plasate în cuptoare electrice verticale prevăzute cu sisteme de termoreglare (precizie ±1° C), a căror temperaturi de lucru sînt măsurate cu termocuple Pt-Pt 10% Rh.

Pe tot traiectul parcurs de amestecul de gaze sînt prevăzute baterii de vase tampon, supape hidraulice, debitmetre, precum şi prize pentru colectarea de probe pentru analizarea cromatografică a compoziţiei gazelor.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de realizare a unor atmosfere reducătoare de compoziţie bine stabilită, s-au făcut mai multe experimente privind condiţiile de vaporizare a metanolului lichid înainte de a fi introdus în reactorul de cracare. S-a constatat că pentru temperaturi ale vaporizatorului între 490-610° C, volumul de gaze rezultate din reactor (temperatură de lucru mai mare de 925° C) rămîne aproximativ constant, ca şi compoziţia amestecului (33-35% CO şi respectiv 65-62% H_2).

În cazul alimentării directe cu metanol lichid (nu se utilizează vaporizatorul), volumul total de gaze la ieşirea din reactor este mai mic şi aproximativ 5% din lichid rămîne nereacţionat. Rezultatele acestor experimente sînt prezentate în tabelul 1 pentru un debit de metanol lichid de 1 ml/min. S-a tras concluzia că vaporizarea la temperaturi între 490-550° C a metanolului înainte de introducerea sa în reactorul de cracare este binevenită, atît în ceea ce priveşte volumul total de gaze realizat, cît şi concentraţia de CO şi respectiv H_2 din amestec.

Amestecul $CO + H_2$, astfel obţinut, a fost utilizat în reactorul de reducere în amestec cu argon, în raportul volumar gaz reducător/argon cu valori între 1,2-2,0. Diluarea metanolului cu gaz inert conduce la scăderea presiunii de vapori a amestecului, împiedicîndu-se astfel

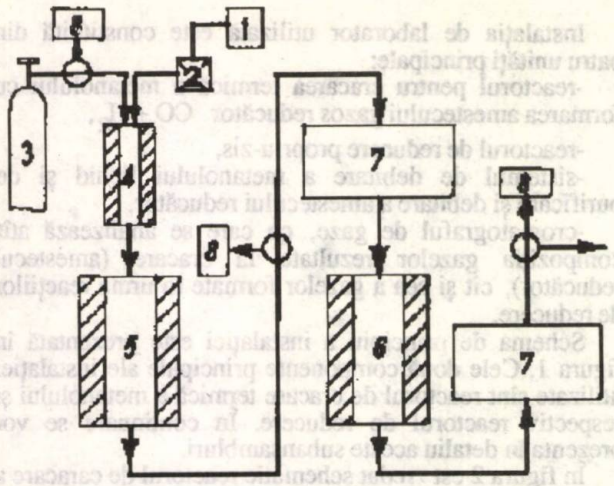


Fig. 1. Schema generală a instalației experimentale de reducere cu metanol a oxizilor de zinc și plumb:
1- rezervor metanol lichid; 2- pompă dozatoare; 3- butelie argon; 4 - vaporizator; 5 - reactor de cracare; 6 - reactor de reducere; 7 - baterii de vase tampon, vase de uscare și debitmetre; 8 - prize analiză cromatografică

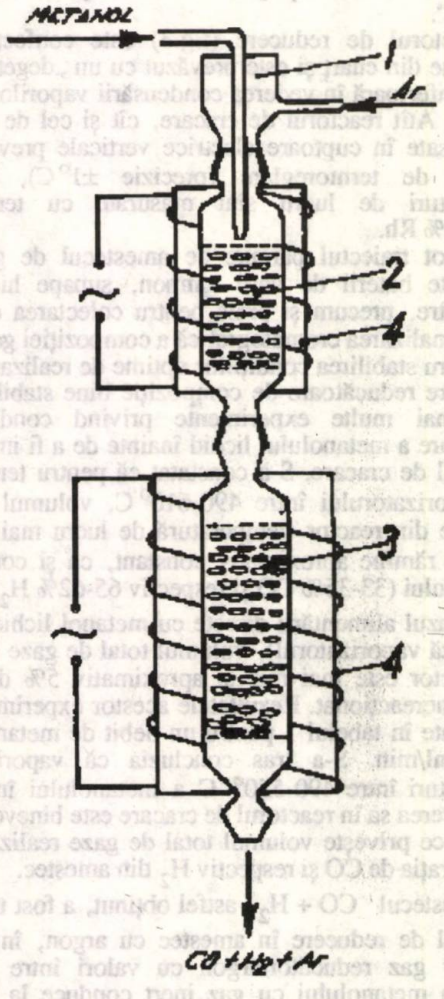


Fig. 2. Instalația de cracare a metanolului:
1 - pipetă; 2 - vaporizator; 3 - reactor cracare termică; 4 - cuptoare electrice

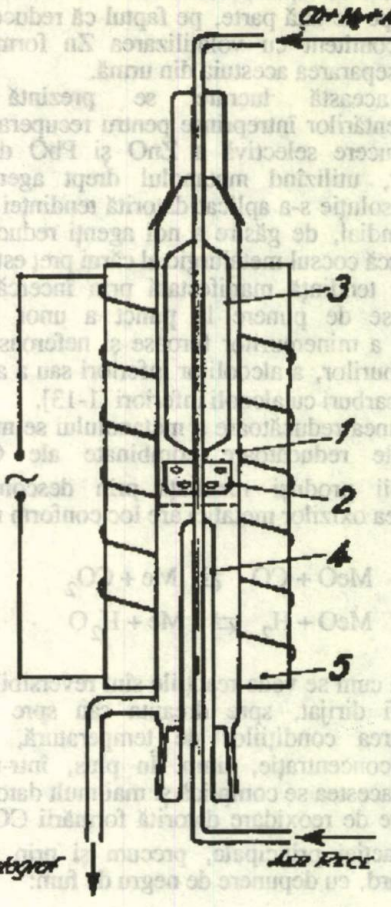


Fig. 3. Reactorul de reducere:
1 - corp principal; 2 - creuzet cu material; 3 - ecran; 4 - "deget rece"; 5 - cuptor electric

Tabelul 1

INFLUENȚA TEMPERATURII DE PREÎNCĂLZIRE A METANOLULUI LICHID ASUPRA VOLUMULUI ȘI COMPOZIȚIEI AMESTECULUI GAZOS

Nr.	Volum metanol lichid, ml	Volum gaze, l	CO, %	Temperatura preîncălzire, °C	Temperatura intrare vapori, °C	Volum lichid rezidual, ml
1.	50	74	33,0	600	490	1
2.	100	145	32,7	600	490	3
3.	100	145	34,4	600	490	3
4.	50	73	34,2	600	490	1
5.	50	77	33,1	660	550	1
6.	50	80	33,9	700	610	1,5
7.	50	66	35,5	20	20	2
8.	50	67	35,0	60	60	2

o descompunere prematură a acestuia la temperaturi joase, proces însoţit de depunerea negrului de fum. Acest fenomen nedorit este evitat, dacă se lucrează la temperaturi mai mari de 925° C, asigurîndu-se totodată o constanţă în timp a compoziţiei amestecului gazos reducător [17-19].

Amestecul reducător este dozat, analizat cromatografic şi apoi alimentat în reactorul de reducere (fig.3), în care se află oxizii metalici sau „pulberea albastră". În urma reacţiilor de reducere se obţin Pb metalic, care se regăseşte în creuzetul din reactor, vapori de Zn care sînt prinşi pe „degetul rece" şi un amestec de gaze $CO_2 + H_2O + CO + H_2$, care este dozat şi analizat cromatografic.

Pentru a se aprecia măsura în care ZnO şi PbO din „pulberea albastră" pot fi reduse selectiv la metalele respective, s-au urmărit mai mulţi parametri: temperatura şi timpul de reducere, pierderea în greutate înregistrată, corelată cu dozarea Zn şi Pb în materialul iniţial şi în reziduu, consumul de CO şi H_2, cantităţile de CO_2 şi H_2O formate în urma reducerii.

Analiza cantitativă a Zn şi Pb din „pulberea albastră" şi din reziduul rămas după reducere s-a făcut prin prelevarea de probe în HNO_3 1N, care apoi au fost analizate prin spectroscopie de absorbţie atomică pentru a se doza metalele şi prin spectroscopie în infraroşu pentru a se încerca o identificare a compuşilor.

Rezultate şi discuţii

S-au efectuat experimente de reducere cu metanol a „pulberii albastre", iar rezultatele obţinute au fost comparate cu cele de la reducerea ZnO şi PbO puri şi a unor amestecuri de ZnO-PbO de compoziţie cunoscută.

Studiul procesului a fost completat cu măsurători termogravimetrice realizate cu un aparat DuPont 1090 cu care s-a înregistrat comportarea la reducerea în curent de H_2 a ZnO, PbO şi a „pulberii albastre" industriale.

Rezultatele analizei cromatografice a gazelor intrate şi ieşite din reactor au fost prelucrate matematic şi sistematizate în tabelul 2 prezentat în continuare (pentru exemplificare).

Tabelul 2

MERSUL REACŢIEI DE REDUCERE PENTRU CÎTEVA MOSTRE DE "PULBERE ALBASTRĂ"

Timp, min.	Debit metanol lichid, l/h	Debit amestec reduc., l/h	Raport volumar, amestec/ Ar	Compoziţie amestec reducător, %	Compoziţie amestec rezultat, %	Expans.	CO, l/h		CO_2, l/h		H_2, l/h	
							intrat	ieşit	intrat	ieşit	intrat	ieţit
Proba 1, t = 1030°												
5	0,009	12,79	1,40		CO = 31,05 H_2 = 61,00 CO_2 = 7,44	1,10	3,95	2,50	0,03	3,15	8,50	7,25
10	0,009	12,80	1,38	CO = 33,40	CO = 30,75 H_2 = 62,80 CO_2 = 7,20	1,05	3,95	2,52	0,03	0,80	8,50	7,38
22	0,009	12,82	1,39	H_2 = 66,15	CO = 32,91 H_2 = 62,54 CO_2 = 4,70	1,05	3,94	1,92	0,03	0,52	8,25	7,51
55	0,010	12,80	1,35	CO_2 = 0,30	CO = 33,59 H_2 = 63,83 CO_2 = 2,28	1,01	3,94	2,50	0,03	0,20	8,32	7,58
Proba 2, t = 1029°												
5	0,012	16,40	1,79	CO = 31,78	CO = 35,24 H_2 = 57,04 CO_2 = 7,70	0,89	5,21	5,14	0,18	1,12	11,00	8,32
8	0,012	16,40	1,79	H_2 = 67,09	CO = 33,58 H_2 = 63,59 CO_2 = 2,82	0,95	5,21	5,27	0,18	0,44	11,00	9,98
29	0,008	11,67	1,34	CO_2 = 1,10	CO = 32,17 H_2 = 66,64 CO_2 = 1,17	1,00	3,71	3,75	0,13	0,14	7,83	7,78

Tabelul 2 cuprinde principalele mărimi care caracterizează mersul reacţiei de reducere, adică timp şi temperatură de reducere, debit de metanol lichid, compoziţii şi debite ale amestecurilor gazoase la intrarea şi respectiv ieşirea din reactor. În plus, sînt prezentate şi valorile expansiunii = debit gaz ieşire/debit gaz intrare, ca o mărime ce uşurează urmărirea mersului reacţiei de reducere, deoarece sfîrşitul acesteia este marcat de valori apropiate de unitate ale acestei mărimi. S-au efectuat multe experimente şi s-au prezentat pentru exemplificare doar datele obţinute pentru două mostre de „pulbere albastră" industrială.

S-a constatat, ca o regulă generală, că reacţia de reducere este foarte energică în primele 5-10 min, fapt marcat de valorile expansiunii, precum şi de modificarea compoziţiei amestecului gazos prin schimbarea debitelor de CO, H_2 şi CO_2 înregistrate la intrare şi respectiv ieşire. Scăderea consumului de gaze reducătoare CO şi H_2 este însoţită de o scădere a conţinutului de CO_2 format în urma reducerii; acesta din urmă se stabilizează însă la o valoare mai ridicată decît cea din amestecul iniţial, din cauza unor reacţii secundare ce au loc şi după încheierea reducerii. După aproximativ 50-60 min compoziţia gazelor din reactor revine la valorile înregistrate la intrare. Ilustrarea derulării în timp a reducerii este dată în figura 4, în care sînt prezentate variaţiile consumului de CO şi respectiv a cantităţii de CO_2 rezultat pentru un număr de cinci mostre de material industrial.

Pierderea în greutate, înregistrată în urma reacţiei, a fost corelată cu reducerea ZnO şi PbO la Zn şi respectiv Pb prin dozarea metalelor în „pulberea albastră" şi în reziduul colectat după consumarea reacţiei. În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele obţinute la dozarea Zn şi Pb în „pulberea albastră" înainte şi după reducere, iar în tabelul 4 pierderile procentuale înregistrate prin cîntărirea probelor, comparativ cu pierderile procentuale calculate pe baza dozării celor două metale. S-au ales pentru exemplificare trei experimente care au prezentat pierderea în greutate cea mai mică, cea mai mare şi respectiv una de valoare medie, înregistrată cel mai frecvent.

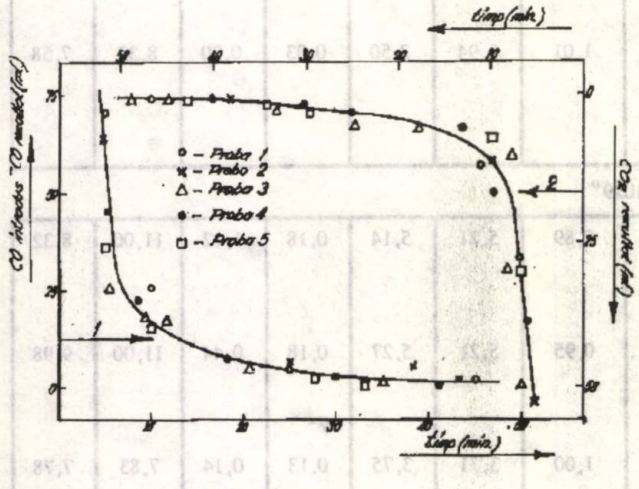


Fig. 4. Ilustrarea mersului reacţiei de reducere:
1 - consumul de gaz reducător CO; 2 - cantitatea de CO_2 format prin reacţia de reducere

Tabelul 3

DOZAREA Zn ŞI Pb ÎN "PULBEREA ALBASTRĂ" ÎNAINTE ŞI DUPĂ REDUCERE

Probă	Zn, %	ZnO, %	Pb, %	PbO, %
"Pulbere albastră" neredusă	27,5	32,2	15,0	16,1
"Pulbere albastră" redusă				
proba 1	22,0	27,4	22,5	24,1
proba 2	13,8	16,8	35,0	37,5
proba 3	5,7	6,8	41,8	44,4

Tabelul 4

PIERDEREA PROCENTUALĂ ÎN GREUTATE ÎNREGISTRATĂ PRIN CÎNTĂRIRE, COMPARATIV CU CEA CALCULATĂ PE BAZA DOZĂRII Zn ŞI Pb

Proba	Pierderi prin cîntărire, %	Pierderi calculate pe baza dozării Zn şi Pb, %		
		ZnO	PbO	Total
1.	23,2	19,9	2,0	21,9
2.	34,1	48,5	3,1	51,6
3.	40,0	76,3	4,5	80,8

Se observă că pierderile în greutate calculate pe baza dozării metalelor în reziduuri sînt mai mari decît cele înregistrate direct prin cîntărire, deoarece doar o parte din Zn şi Pb au putut fi trecute în soluţia de HNO_3 1N, restul fiind prinse în compuşi insolubili (silicaţi, ferite, zincaţi). Faptul că reducerea PbO cu formarea Pb lichid are loc la temperaturi mai joase complică şi mai mult lucrurile, deoarece dizolvă parţial ZnO şi formează cu acesta soluţii solide, ZnO devenind astfel nereductibil în condiţiile noastre.

Se atrage atenţia că astfel de măsurători trebuie privite cu rezerve, datorită neomogenităţii compoziţiei pulberii, concentraţiile elementare şi compuşii variind considerabil de la o mostră de material la alta: analizele de Zn şi Pb efectuate au diferit atît între ele cît şi faţă de buletinele de analiză puse la dispoziţie de I.M.M.N. Copşa Mică.

S-a încercat o identificare a compuşilor înainte şi după reducere prin spectroscopie de vibraţie în infraroşu a materialului. Spectrele indică prezenţa în „pulberea albastră" a ZnO şi PbO, precum şi a ionilor CO_3^{2-}, SiO_3^{-} şi SO_4^{2-}. În spectrele obţinute pe materialul redus, banda de la 435 cm^{-1} dispare, ceea ce înseamnă că ZnO a fost redus, în schimb se regăsesc benzile de la 472 cm^{-1} caracteristice ionului SiO_3^{-} datorită formării zgurii, care conţine şi silicaţi nereductibili. Din spectru pulberii reduse dispare şi frecvenţa caracteristică ionu ui CO_3^{2-}, care se descompune la încălzire: CO_2 astfel format se suprapune peste CO_2 existent în amestecul gazos din reactor şi influenţează valorile înregistrate cromatografic.

O observaţie interesantă este aceea că benzile caracteristice PbO nu dispar total la reducere, apărînd însă într-un alt raport de intensităţi faţă de materialul neredus, probabil datorită faptului că Pb, care este topit la temperaturi joase, formează compuşi stabili la reducere.

Prin măsurători termogravimetrice în curent de argon pînă la temperaturi în jur de 950° C, s-a obţinut o pierdere în greutate de pînă la 15% datorită modificărilor înregistrate de compuşii care formează „pulberea albastră": evapoarera umidităţii, descompunerea $ZnCO_3$ şi $Pb(OH)_2$, transformarea PbO_2 şi Pb_2O_3 în PbO, descompunerea $CdCO_3$, $Cd(OH)_2$, $ZnSO_4$ şi aşa mai departe. De aceea, trebuie ca din pierderile totale în greutate înregistrate prin cîntărire înainte şi după atacul cu $CO + H_2$, să se scadă aceste pierderi de 10-15% datorate exclusiv temperaturii ridicate de lucru.

Măsurătorile termogravimetrice de reducere în curent de H_2 au fost utilizate ca termen de comparaţie pentru procesul de reducere cu amestec $CO + H_2$ realizat prin cracarea metanolului. Se constată că reducerea ZnO şi respectiv PbO este practic completă cînd se lucrează în curent de H_2: reziduul de 10% rămas în urma reducerii PbO pur este Pb metalic, iar reziduul de 30% rămas în cazul reducerii ZnO este ZnO neredus şi Zn absorbit pe acesta din urmă. Cele două termograme se regăsesc pe cea obţinută la reducerea cu H_2 a „pulberii albastre" industriale. Astfel, reacţia energică înregistrată între 300-600° C este datorată reducerii PbO (cu o pierdere în greutate de pînă la 10%), la 700° C începînd reducerea masivă a ZnO, concomitent cu evaporarea Zn metalic format. Pierderea totală în greutate ajunge la aproximativ 50%, la o creştere a temperaturii pînă la 900° C, materialul rămas ca reziduu nefiind deci reductibil nici măcar în curent de H_2: în acesta se regăseşte atît Pb provenit din reducerea PbO cît şi Fe, dar şi produşi stabili (silicaţi, ferite) chiar în condiţiile utilizării acestui foarte energic reducător care este hidrogenul (existenţa Fe şi a feritelor este confirmată de proprietăţile magnetice ale materialului). Datele rezultate sînt confirmate şi de cele obţinute pentru un amestec sintetic de 60% PbO + 40% ZnO realizat din substanţe pure. Reducerea în curent de H_2, efectuată în două etape la 435° C şi respectiv 960° C, cu cîntărirea intermediară a creuzetului cu material, a marcat realizarea reducerii totale a PbO în prima etapă şi completarea reducerii ZnO în etapa a doua de temperatură ridicată. Mai mult, reziduurile rămase după reducerea cu H_2 a ZnO şi PbO puri (30% şi respectiv 10%) însumate sînt comparabile cu reziduul rămas, 41%, după reducerea pulberii industriale în aceleaşi condiţii.

Astfel de experimente au avut ca rezultat important stabilirea gradului maxim de reductibilitate a „pulberii albastre"; din păcate acesta nu poate fi realizat decît în condiţiile reducerii cu hidrogen, ceea ce din punct de vedere practic este neeconomic, deoarece hidrogenul este foarte scump şi a-l folosi la temperaturi ridicate este dificil datorită acţiunii sale fragilizante asupra metalelor şi aliajelor acestora. În acest context, utilizarea amestecului $CO+H_2$ deşi mai puţin eficientă din punctul de vedere al rendamentului procesului de reducere, este mai practică, în primul rînd pentru că pleacă de la o substanţă relativ ieftină, metanolul, şi în al doilea rînd pentru că acţiunea fragilizantă a H_2 este redusă prin diluarea sa în proporţie de 2:1 cu un alt reducător, CO.

Afinităţile chimice diferite pentru oxigen ale CO şi H_2 conduc la capacităţi diferite de reducere în funcţie de temperatură: la 800° acestea sînt egale, la temperaturi sub 800° CO are o afinitate mai mare pentru O_2, iar la creşterea temperaturii peste 800° H_2 devine un reducător tot mai energic.

Procesul propus de autori ca mijloc de reducere selectivă a oxizilor de zinc şi plumb din „pulberea albastră" poate deveni interesant şi dacă se utilizează fie doar pentru înlocuirea parţială a cocsului ca agent reducător în procesul industrial de obţinere a Zn din minereu prin procedeul I.S.P. Insuflarea unui amestec de gaze reducătoare $CO+H_2$ obţinute prin cracarea termică a metanolului în zona de reacţie a furnalului face posibilă reducerea cantităţii de cocs metalurgic necesară în prezent.

Bibliografie

1. LOWENSTEIN-LOM, W.G. şi HUMPHREY, R.W., Brevet Anglia, nr. 1454303, 1976
2. JOCKEL, H., şi RENNER, H.J., Brevet SUA, nr. 3963642, 1976
3. MARIAN, C.P.; Brevet SUA, nr. 3907703, 1975
4. MONSON, J.R. şi OLIVER, R.A., Brevet Anglia, nr. 1551845, 1979
5. KOROBOSOV, V.S. şi CHIZHIKOVA, V.M., „Physical Chemistry of Reduction of the Iron Oxides", Ed. Metallurgia, Moscow, 1986, p.102
6. WILLCOX, D.R., Disc. Abstr. Int. B 47 2536, 1986
7. BABNHARD, T.F., Brevet Anglia, nr. 1535936, 1978; Brevet SUA, nr. 4156659, 1977
8. PRASAD, T.P., şi SANT, D.R., J. Sci. and Ind.Res., 30, 538, 1971
9. d' ALTILIA, G., Brevet Franţa, nr. 2501732, 1982
10. STIFT, K., Brevet SUA, nr. 4384886, 1981
11. MAELZER, C.A., RAHN, M. şi RICE, D., Brevet SUA, nr. 4200454, 1978
12. STEPHENS, F.M. şi BLAIR, J.C., Brevet SUA, nr. 4396423, 1981
13. TAKUNAGA, H., TATEHAMA, Y. şi UMEKAWA, A., Brevet SUA, nr. 4164418, 1977
14. NEMENYI, R. şi BENNETT, G.H.J., „Controlled Atmospheres for Heat Treatment", Pergamon Press, Oxford, 1984, p.28
15. MONTEVECCHI, I., Metall. Italiana, nr. 2, 1972, p. 63
16. CANUET, J., Traitement Thermique, 47, 23, 1970
17. WYSE, U., Traitement Thermique, 139, 47, 1979
18. BEGUIN, C., Traitement Thermique, 154, 53, 1981
19. BEGUIN, C., GRIGNARD, J.P., DECK, N. şi CAVAT, D., Microtecnic, 27, 15, 1972

Intrat în redacţie: 18.V.1990

STELIAN PETRESCU

Transferul de căldură la cristalizarea din topitură

II. Profilul temperaturii. Viteza de avansare a frontului de cristalizare

C.Z. : 66.065.512

The paper presents the results of a study about the influence of some parameters on the advancing speed of the crystallization front and on the temperature profile at the crystallization of a melted sulphur film laying on plane plate cooled with water. The following parameters have been taken into account: the initial thickness of the melted film (δ_0), the motrice force of the crystallization process (ΔT), K and the ratio $\varepsilon = \delta / \delta_0$ (δ in the current film thickness).

Представлены методика и результаты изучения влияния некоторых параметров на скорость продвижения кристаллизационного фронта и профили температуры кристаллизации плёнки серного расплава на плоск й пластинке охлаждаемой водой. Обсуждались следующие параметры: толщина начальной плёнки расплава, двигательная сила процесса кристаллзации ΔT, K и отношение $\varepsilon = \delta / \delta_0$ (δ – толщина плёнки в данный момент)

Într-o lucrare anterioară [1] s-a elaborat un model matematic al cristalizării unei pelicule de topitură. Pelicula se află pe o placă plană, care permite schimbul de căldură rezultat la cristalizare cu un agent de răcire fluid. Modelul obţinut conţine ca variabile grosimea peliculei de topitură în momentul iniţial (δ_0), grosimea peliculei de topitură la un moment dat (δ), forţa motrice (ΔT), durata procesului de cristalizare (t) şi coeficientul global de transfer de căldură (K).

Pentru topitură de sulf s-a stabilit, pe baza modelului, influenţa mărimilor δ_0, K şi ΔT asupra duratei cristalizării unei pelicule de topitură. În cadrul lucrării nu se evidenţiază modul cum evoluează procesul în timp. Acest lucru poate fi redat printr-un studiu al profilului temperaturii în interiorul peliculei de topitură şi a vitezei de avansare a frontului de cristalizare în diferite momente ale procesului. Literatura de specialitate prezintă numeroase lucrări, care tratează diferite aspecte referitoare la profilul temperaturii pentru procesul de cristalizare din topitură [2-7].

Continuînd studiul transferului de căldură, în această lucrare se prezintă influenţa mărimilor δ_0, ΔT, ε $\left(\delta / \delta_0\right)$ şi K asupra vitezei de avansare a frontului de cristalizare şi profilul temperaturii în interiorul unei peli. ule de sulf topit aflat pe o placă plană răcită de un fluid.

Dr. ing. STELIAN PETRESCU, Institutul Politehnic – Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

1. Metoda determinării profilului temperaturii şi a vitezei de avansare a frontului de cristalizare

a. Viteza de avansare a frontului de cristalizare

Pentru calculul vitezei de avansare a frontului de cristalizare se utilizează ecuaţia (1), stabilită în [1]:

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{\Delta T}{\rho_s \Delta H_s \left(\frac{\delta_0 - \delta}{\lambda_s} + \frac{1}{k}\right)} \quad (1)$$

Dacă în această ecuaţie se introduce notaţia:

$$\varepsilon = \frac{\delta}{\delta_0} \quad (2)$$

rezultă:

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{\Delta T}{\rho_s \Delta H_s \left[\frac{\delta_0 (1 - \varepsilon)}{\lambda_s} + \frac{1}{K}\right]} \quad (3)$$

Parametrul ε depinde de t, K şi ΔT şi se poate determina cu ajutorul ecuaţiei [1]:

$$t = \frac{\rho_s \Delta H_s \delta_0 (1 - \varepsilon)}{\Delta T} \left[\frac{\delta_0 (1 - \varepsilon)}{2\lambda_s} + \frac{1}{K}\right] \quad (4)$$

b. Profilul temperaturii

În lucrarea [1] s-a obţinut pentru transferul de căldură prin faza solidă rezultată la cristalizare, ecuaţia:

$$\frac{T-T_0}{T_1-T_0} = \frac{x-\delta}{\delta_0-\delta} + \tag{5}$$

$$+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\cdot\pi}(-1)^n \sin\frac{n\pi(x-\delta)}{\delta_0-\delta} \, e^{\frac{-n^2\pi^2 a_s t}{(\delta_0-\delta)^2}}$$

Temperatura la interfaţa placă-peliculă (T_1) se calculează cu relaţia [1]:

$$T_1 = T_2 + \frac{\Delta T}{K\left(\frac{\delta_0-\delta}{\lambda_s}+\frac{1}{K}\right)} \tag{6}$$

Ţinînd cont de faptul că, seria din cadrul ecuaţiei (5) este rapid convergentă, pentru calcule se poate lua în considerare numai primul termen, aşa încît ecuaţia (5), avînd în vedere şi notaţia (2), devine:

$$\frac{T-T_0}{T_1-T_0} = \frac{x-\varepsilon\delta_0}{\delta_0(1-\varepsilon)} - \frac{2}{\pi}\sin\frac{\pi(x-\varepsilon\delta_0)}{\delta_0(1-\varepsilon)} \cdot e^{\frac{-\pi^2 a_s t}{\delta_0^2(1-\varepsilon)^2}} \tag{7}$$

Pe baza relaţiei (2), ecuaţia (6) capătă forma:

$$T_1 = T_2 + \frac{\Delta T}{K\left[\frac{\delta_0(1-\varepsilon)}{\lambda_s}+\frac{1}{K}\right]} \tag{8}$$

2. Rezultate şi discuţii

Utilizînd ecuaţiile (3) şi (4), în continuare, se studiază influenţa grosimii peliculei δ_0 a raportului ε, a forţei motrice, a transferului de căldură şi a coeficientului individual de transfer de căldură asupra vitezei de avansare a frontului de cristalizare, se determină profilul temperaturii pe grosimea peliculei pentru diferite valori ale mărimilor ε şi ΔT.

În acest scop s-a calculat cu ecuaţia (4) durata de cristalizare pentru o peliculă de sulf topit cu temperatura de 393K, aflată pe o placă plană metalică răcită. Calculul s-a efectuat considerînd pentru δ_0, ε şi ΔT următoarele valori: 1, 2, 3, 4, 5 mm; 0; 0,4 şi respectiv 50K; 100K; 150K, 200K. Proprietăţile fizice ale sulfului ρ_s, ΔH_s, λ_s, C_{p_s} s-au luat din literatura de specialitate [8]. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 1. Pe baza datelor din tabelul 1 şi a ecuaţiei (3), s-a calculat viteza de avansare a frontului de cristalizare pentru aceleaşi valori ale parametrilor δ_0, ε şi ΔT. În acest caz, o parte din rezultate sînt prezentate în tabelul 2, iar o altă parte în figura 1.

Tabelul 1

DURATA PROCESULUI DE CRISTALIZARE ÎN FUNCŢIE DE ΔT, δ_0, ε ŞI K

K, W/m^2,K	ΔT,K	$\varepsilon = 0$					$\varepsilon = 0,4$				
	δ_0, mm	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
100	50	21,43	49,62	84,57	126,29	174,77	12,04	26,52	43,44	62,79	84,57
	100	10,71	24,81	42,28	63,14	87,38	6,02	13,26	21,72	31,39	42,28
	150	7,14	16,54	28,19	42,09	58,25	4,01	8,84	14,48	20,93	28,19
	200	5,35	12,40	21,14	31,57	43,69	3,01	6,63	10,86	15,69	21,14
1000	50	5,18	17,13	35,83	61,30	93,53	2,30	7,30	14,20	23,80	35,83
	100	2,59	8,56	17,91	30,65	46,76	1,15	3,51	7,10	11,90	17,91
	150	1,72	5,71	11,94	20,43	31,17	0,76	2,34	4,73	7,93	11,94
	200	1,2	4,28	8,95	15,32	23,38	0,57	1,75	3,55	5,95	8,95
$K \to \infty$	50	3,38	13,52	30,42	54,08	84,51	1,21	4,86	10,95	19,47	30,42
	100	1,69	6,76	15,21	27,04	42,25	0,60	2,43	5,47	9,73	15,21
	150	1,12	4,50	10,14	18,02	28,16	0,40	1,62	3,65	6,48	10,14
	200	0,84	3,38	7,60	13,52	21,12	0,30	1,21	2,73	4,86	7,60

Tabelul 2

VARIAŢIA VITEZEI DE AVANSARE A FRONTULUI DE CRISTALIZARE ÎN FUNCŢIE DE ΔT, δ_0, ε, K

T, [K]	ε / δ_0, mm	K = 1000		$K \to \infty$	
		0	0,4	0	0,4
50	1	1,1685	1,7077	1,4806	2,4677
	2	0,6531	1,0092	0,7403	1,2333
	3	0,4533	0,7163	0,4937	0,8225
	4	0,3469	0,5551	0,3701	0,6169
	5	0,2811	0,4533	0,2962	0,4937
100	1	2,3371	3,4154	2,9612	4,9354
	2	1,3062	2,0186	1,4806	2,4677
	3	0,9067	1,4326	0,9875	1,6451
	4	0,6939	1,1103	0,7403	1,2338
	5	0,5623	0,9067	0,5924	0,9875
150	1	3,5047	5,1216	4,4405	7,4009
	2	1,9587	3,0269	2,2202	3,7004
	3	1,3597	2,1482	1,4808	2,4669
	4	1,0406	1,6649	1,1101	1,8502
	5	0,8433	1,3597	0,8883	1,4808
200	1	4,6743	6,8309	5,9225	9,8709
	2	2,6124	4,0371	2,9612	4,9354
	3	1,8135	2,8652	1,9750	3,2903
	4	1,3879	2,2206	1,4806	2,4677
	5	1,1247	1,8135	1,1848	1,9750

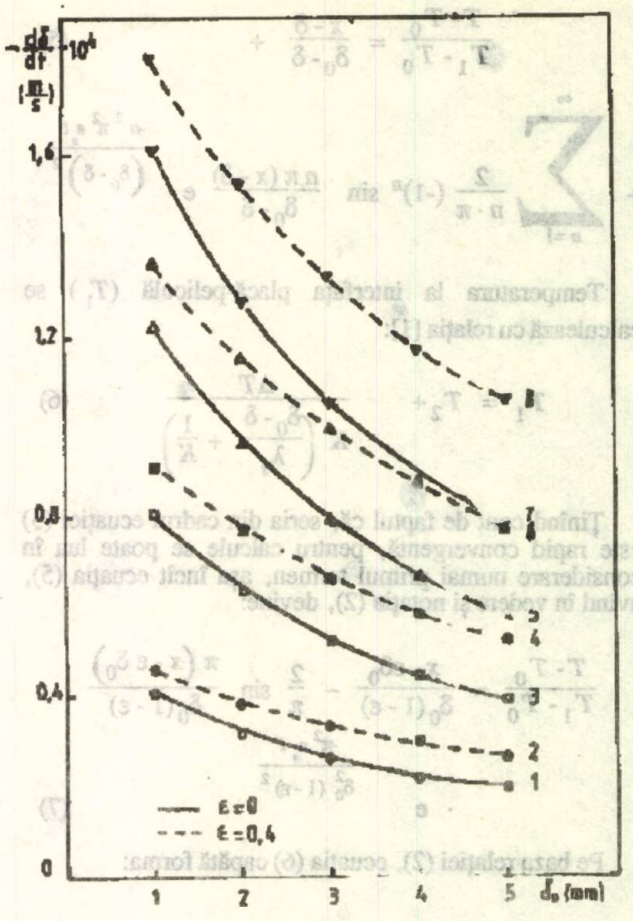


Fig. 1. Variaţia vitezei de avansare a frontului de cristalizare în funcţie de δ_0, ε şi ΔT, pentru K = 100 W/m^{2}K;
1, 2 ΔT - 50K; 3, 4 - ΔT = 100K; 5, 6 - ΔT = 150K; 7, 8 - ΔT = 200K

După cum se poate constata din tabelul 2 şi diagrama din figura 1, viteza de avansare a frontului de cristalizare scade cu creşterea grosimii peliculei de topitură; variaţia vitezei este mare la valori mici pentru δ_0; la valori mari pentru δ_0 scăderea vitezei de avansare a frontului de cristalizare este neînsemnată.

În ceea ce priveşte forţa motrice a procesului (ΔT), se poate arăta că aceasta influenţează pozitiv asupra vitezei frontului de cristalizare. Cu mărirea lui ΔT creşte valoarea vitezei $-d\delta / dt$, creşterea fiind mai lentă cu cît valoarea lui δ_0 este mai mare. În general se poate afirma că, forţa motrice a procesului de cristalizare influenţează puternic viteza de avansare a frontului de cristalizare.

Un alt parametru care influenţează viteza $-d\delta / dT$ este raportul $\varepsilon = \delta / \delta_0$. În figura 1 s-a reprezentat $-d\delta / dt$, în funcţie de δ_0. Se poate constata că, pe măsură ce avansează frontul de cristalizare, grosimea peliculei δ scade, se micşorează şi raportul ε, iar viteza frontului de cristalizare scade pentru orice valoare a parametrilor δ_0 şi ΔT, din intervalul de variaţie specificat. Creşterea vitezei frontului de cristalizare cu mărimea ε este ilustrată de datele din tabelul 2 şi figura 1.

Utilizînd datele din tabelul 1 şi ecuaţiile (7) şi (8) s-a calculat temperatura în zona cristalizată la diferite momente, pentru mai multe valori ale forţei motrice şi a grosimii peliculei de topitură. Fiecărui moment al cristalizării îi corespunde o anumită valoare pentru ε. În calcule s-au luat în considerare următoarele valori pentru parametrii: ΔT = 50K; 100K; 150K; 200K, δ_0 = 5mm; ε = 0; 0,4.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în diagramele din figurile 2-5 şi tabelul 3.

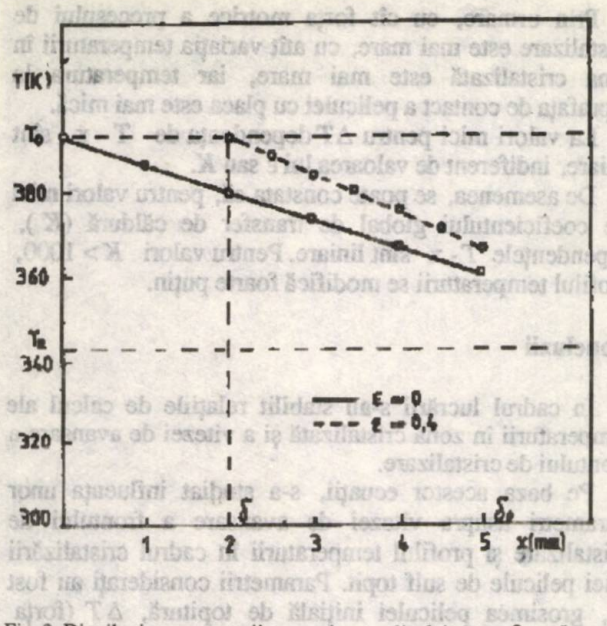


Fig. 2. Distribuţia temperaturii pe grosimea peliculei pentru $\delta_0 = 5$ mm, $K = 100\ W/m^2K$, $\Delta T = 50K$; $\varepsilon = 0; 0,4$

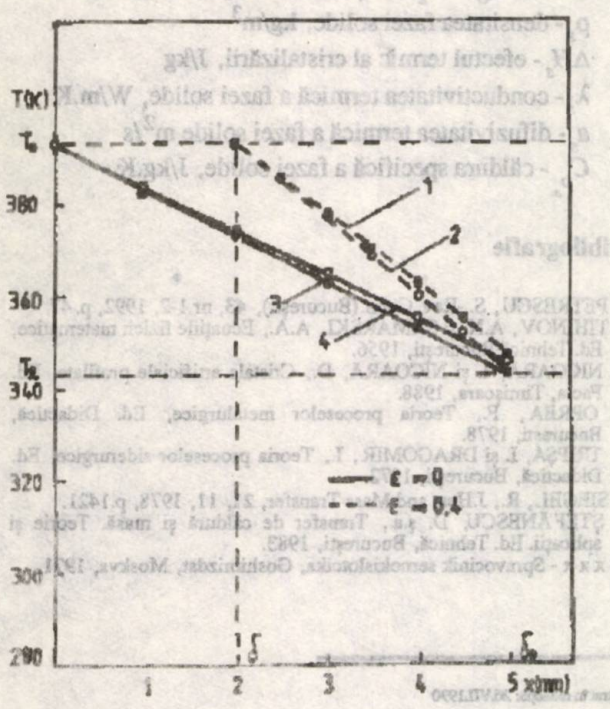


Fig. 3. Distribuţia temperaturii pe grosimea peliculei pentru $\delta_0 = 5$ mm, $\Delta T = 50K$; 1, 4 - $K = 1000 W/m^2K$; 2, 3 - $K \to \infty$; $\varepsilon = 0; 0,4$

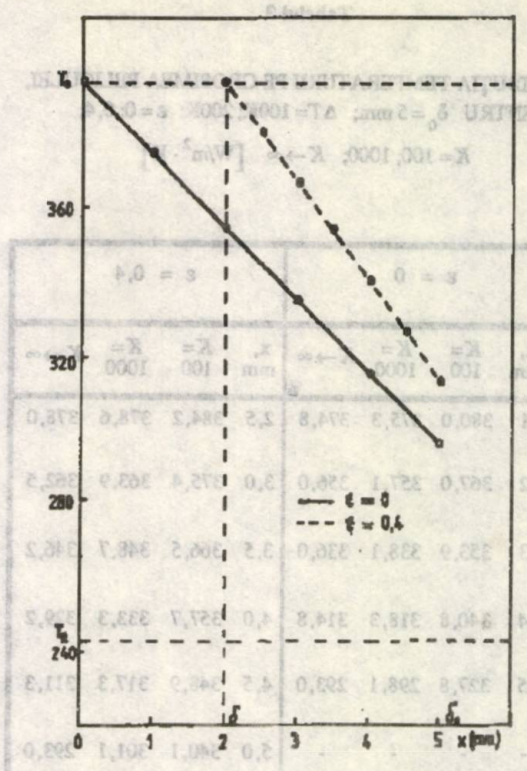


Fig. 4. Distribuţia temperaturii pe grosimea peliculei pentru $\delta_0 = 5$ mm, $\Delta T = 150K$, $K = 100 W/m^2K$, $\varepsilon = 0; 0,4$

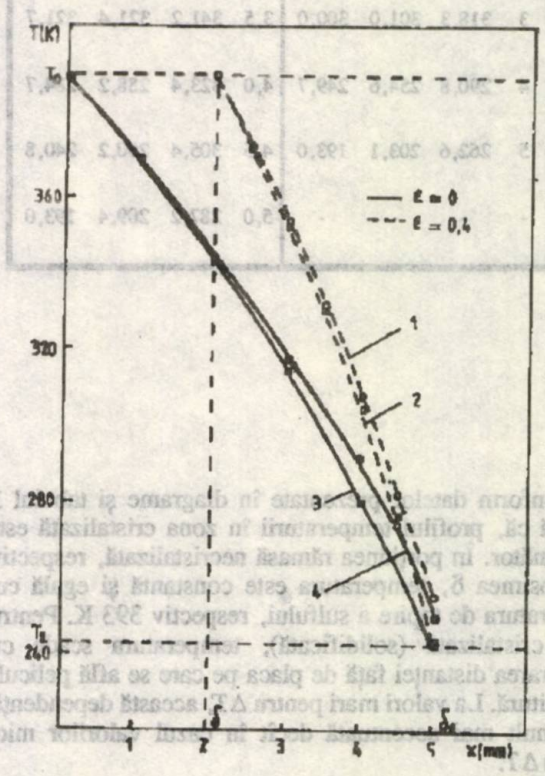


Fig. 5. Distribuţia temperaturii pe grosimea peliculei pentru $\delta_0 = 5$ mm, $\Delta T = 150K$; 1, 4 - $K = 1000 W/m^2K$; 2, 3 - $K \to \infty$; $\varepsilon = 0; 0,4$

Tabelul 3

DISTRIBUŢIA TEMPERATURII PE GROSIMEA PELICULEI, PENTRU $\delta_0 = 5$ mm; $\Delta T = 100$K; 200K; $\varepsilon = 0; 0,4;$ $K = 100; 1000; K \to \infty$ [W/m^2 · K]

ΔT, K	ε = 0				ε = 0,4			
	x, mm	K= 100	K= 1000	$K \to \infty$	x, mm	K= 100	K= 1000	$K \to \infty$
100	1	380,0	375,3	374,8	2,5	384,2	378,6	378,0
	2	367,0	357,1	356,0	3,0	375,4	363,9	362,5
	3	353,9	338,1	336,0	3,5	366,5	348,7	346,2
	4	340,8	318,3	314,8	4,0	357,7	333,3	329,2
	5	327,8	298,1	293,0	4,5	348,9	317,3	311,3
	-	-	-	-	5,0	340,1	301,1	293,0
200	1	369,1	368,6	368,4	2,5	375,9	372,6	372,1
	2	344,4	338,9	338,0	3,0	358,7	349,3	349,0
	3	318,3	301,0	300,0	3,5	341,2	321,4	321,7
	4	290,8	254,6	249,7	4,0	323,4	288,2	284,7
	5	262,6	203,1	193,0	4,5	305,4	250,2	240,8
	-	-	-	-	5,0	287,2	209,4	193,0

Conform datelor prezentate în diagrame şi tabelul 3 rezultă că, profilul temperaturii în zona cristalizată este asemănător. În porţiunea rămasă necristalizată, respectiv pe grosimea δ, temperatura este constantă şi egală cu temperatura de topire a sulfului, respectiv 393 K. Pentru zona cristalizată (solidificată), temperatura scade cu micşorarea distanţei faţă de placa pe care se află pelicula de topitură. La valori mari pentru ΔT, această dependenţă este mult mai accentuată decît în cazul valorilor mici pentru ΔT.

Prin urmare, cu cît forţa motrice a procesului de cristalizare este mai mare, cu atît variaţia temperaturii în zona cristalizată este mai mare, iar temperatura la suprafaţa de contact a peliculei cu placa este mai mică.

La valori mici pentru ΔT dependenţa de T - x sînt liniare, indiferent de valoarea lui ε sau K.

De asemenea, se poate constata că, pentru valori mici ale coeficientului global de transfer de căldură (K), dependenţele T - x sînt liniare. Pentru valori $K > 1000$, profilul temperaturii se modifică foarte puţin.

Concluzii

În cadrul lucrării s-au stabilit relaţiile de calcul ale temperaturii în zona cristalizată şi a vitezei de avansare a frontului de cristalizare.

Pe baza acestor ecuaţii, s-a studiat influenţa unor parametri asupra vitezei de avansare a frontului de cristalizare şi profilul temperaturii în cadrul cristalizării unei pelicule de sulf topit. Parametrii consideraţi au fost δ_0, grosimea peliculei iniţială de topitură, ΔT (forţa motrice a procesului) şi $\varepsilon = \delta / \delta_0$ (δ este grosimea peliculei la un moment dat).

ΔT şi ε influenţează pozitiv viteza de avansare a frontului de cristalizare, iar δ_0 influenţează negativ.

Notaţii şi indici

δ, δ_0 - grosimea peliculei de topitură la un moment dat şi iniţială, m

t - timpul, s

T - temperatura, K

$\Delta T = T_0 - T_2$ - forţa motrice a procesului, K

ρ_s - densitatea fazei solide, kg/m^3

ΔH_s - efectul termic al cristalizării, J/kg

λ_s - conductivitatea termică a fazei solide, W/m.K

a_s - difuzivitatea termică a fazei solide m^2/s

C_{p_s} - căldura specifică a fazei solide, J/kg.K

Bibliografie

1. PETRESCU, S. -Rev. Chim.(Bucureşti), **43**, nr.1-2, 1992, p. 47
2. TIHINOV, A.N. şi SAMARSKI, A.A., Ecuaţiile fizicii matematice, Ed. Tehnică Bucureşti, 1956.
3. NICOARĂ, I. şi NICOARĂ, D., Cristale artificiale profilate, Ed. Facla, Timişoara, 1988.
4. OPREA, F., Teoria proceselor metalurgice, Ed. Didactică, Bucureşti, 1978.
5. TRIPŞA, I. şi DRAGOMIR, I., Teoria proceselor siderurgice, Ed. Didactică, Bucureşti, 1972.
6. SIEGEL, R., J.Heat and Mass Transfer, **21**, 11, 1978, p.1421.
7. ŞTEFĂNESCU, D. ş.a., Transfer de căldură şi masă. Teorie şi aplicaţii. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983.
8. x x x - Spravocinik sernokislotcika, Goshimizdat, Moskva, 1971.

Intrat în redacţie: 26.VII.1990

GHEORGHE CRISTIAN

Influenţa substanţelor tensioactive asupra cineticii uscării

C.Z. : 542.4

The paper presents an experimental study of the surfactants influence upon the drying kinetics. It was found out that these substances raise the liquid humidity migration from the core of the material to the evaporation surface and produce a critical humidity displaced towards smaller values, resulting in a drying time reduction.

Экспериментальное изучение влияния поверхностноактивных веществ на кинетику сушки. Установлено, что такие вещества определяют увеличение скорости переноса влажности жидкого состояния внутри материи к поверхности испарения и перенос критическои влажности к меньшими значениями. Это приводит к сокращению времени сушки

În timpul uscării unui strat de granule, prin trecerea agentului de uscare peste suprafaţa materialului, se constată că viteza de uscare prezintă o perioadă constantă şi una sau două perioade de uscare cu viteză descrescătoare sau numai cu viteză de uscare continuu descrescătoare.

În timpul perioadei de uscare cu viteză constantă, evaporarea umidităţii are loc la suprafaţa materialului scăldat de agentul de uscare. Mărimea vitezei de evaporare este comparabilă cu viteza de evaporare de pe suprafaţa liberă a lichidului. În tot timpul perioadei constante, suprafaţa materialului este alimentată cu umiditate din interior, datorită forţelor de capilaritate. Procesul de uscare este controlat de viteza de evaporare şi rezistenţa stratului limită de la suprafaţă [1, 2, 6].

În perioada de uscare cu viteză descrescătoare, suprafaţa de evaporare se deplasează în interiorul stratului, viteza de migrare a umidităţii fiind mai mică decît viteza de evaporare. În această perioadă, procesul de uscare este controlat de viteza de evaporare, rezistenţa la difuziune prin stratul de material şi stratul limită exterior. În cele mai multe cazuri durata procesului de uscare este determinată de viteza de uscare în perioada descrescătoare. Rezultă că pentru reducerea timpului de uscare trebuie acţionat în sensul măririi vitezei de migrare a umidităţii spre suprafaţa materialului, unde are loc evaporarea umidităţii în perioada cu viteză constantă. Realizarea acestui deziderat este posibilă prin mărirea coeficientului de migrare a umidităţii în stare lichidă, respectiv prin adăugarea unor substanţe care să mărească liofilia materialelor supuse uscării [3, 7].

În această lucrare se prezintă un studiu experimental privind influenţa substanţelor tensioactive asupra cineticii uscării straturilor formate din granule de PVC emulsie. În acest scop s-a lucrat cu granulaţii diferite de PVC şi cu diferite concentraţii de substanţe tensioactive în apă.

Pentru a pune în evidenţă efectul substanţelor tensioactive asupra cineticii uscării s-a făcut un studiu de migrare a umidităţii prin stratul de material, determinînd distribuţia umidităţii pe grosimea stratului.

Partea experimentală

Determinările experimentale s-au făcut pe o instalaţie de laborator formată dintr-un uscător tunel prevăzut cu o cameră de uscare şi una de încălzire a aerului [4].

S-au supus uscării straturi formate din granule de PVC emulsie de dimensiuni 90 μ, 125 μ şi 160 μ. Materialul supus uscării s-a aşezat într-o cuvă (fig. 1), a cărei construcţie permite uscarea straturilor de diferite grosimi. Cuva *2* a fost construită din material plastic de dimensiuni 94 x 74 x 60 mm, izolată pe cinci feţe cu un strat gros termoizolator, *3*, format din plută. Cu ajutorul plăcuţelor din material plastic, *4*, s-a reglat înălţimea stratului de material supus uscării.

Pentru a se studia influenţa substanţelor tensioactive asupra cineticii uscării s-au preparat soluţii de 0,5 şi 2 g/l substanţă tensioactivă în apă. Cu aceste soluţii s-au umectat probele supuse uscării. În paralel s-au cut determinări experimentale cu straturi de material umectate cu apă.

Prof. dr. ing. GHEORGHE CRISTIAN, Institutul Politehnic – Iaşi, Facultatea de Chimie Industrială

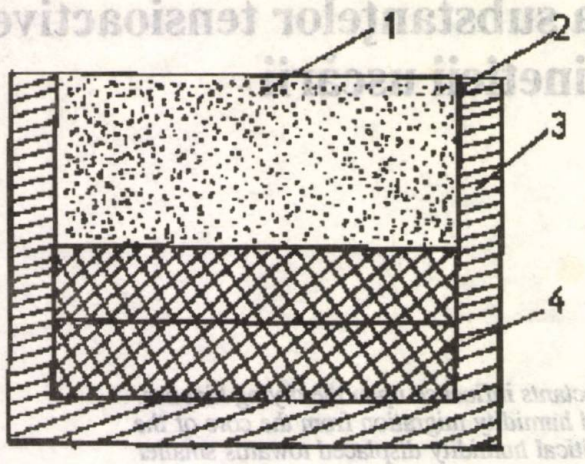


Fig. 1. Cuvă din material plastic

Determinarea distribuţiei umidităţii în material

Pentru determinarea coeficientului de migrare a umidităţii în stare lichidă, prin straturi formate din granule de PVC emulsie de dimensiuni 160 μ, s-au determinat curbele de distribuţie a umidităţii pe înălţimea stratului. Distribuţia umidităţii în material s-a obţinut prin metoda gravimetrică. Instalaţia folosită este prezentată în figura 2.

Celula de migrare *4*, în care s-a introdus materialul, este alcătuită din *9* inele din material plastic cu diametrul de 31 mm şi înălţimea de 10 mm (fig. 3). Partea de jos a celulei este alimentată cu apă, prin intermediul tubului de cauciuc *10*, de la rezervorul *4* aflat în legătură cu microbiureta *6*. Atît microbiureta cît şi rezervorul cu apă sînt prinse pe acelaşi suport *5* care poate culisa pe trepiedul *13* cu ajutorul dispozitivului *7*. După ce materialul s-a introdus în celulă şi s-a tasat, celula s-a racordat, prin tubul *10*, la rezervor şi microbiuretă. Nivelul lichidului din rezervor a fost menţinut la partea de jos a stratului de material din celulă.

Pentru determinarea vitezei de migrare a umidităţii în stare lichidă s-a închis robinetul *9* de la rezervor şi s-a măsurat cu microbiureta cantitatea de apă migrată într-un interval de timp determinat prin cronometrare. Aceste determinări s-au făcut la anumite intervale de timp.

Pentru determinarea conţinutului local de umiditate, celula s-a secţionat în nouă părţi, s-a cîntărit la balanţa analitică, după care s-a introdus în etuvă pentru a se îndepărta umiditatea din material. Determinările s-au făcut cu straturi de polimer acoperite cu peliculă de substanţă tensioactivă şi neacoperite. Experienţele au fost conduse la temperatura camerei. Rezultatele experimentale obţinute sînt prezentate sub forma curbelor de distribuţie a umidităţii pe grosimea materialului (fig.4).

Din figura 4 se constată că în cazul folosirii granulelor acoperite cu o peliculă de substanţă tensioactivă, migrarea umidităţii în stare lichidă este mai uşoară, înălţimea de migrare fiind mai mare.

În figura 5 se prezintă viteza de migrare a umidităţii funcţie de timp. La proba umectată cu apă viteza de migrare a umidităţii este mai mare la începutul procesului, se menţine constantă o perioadă de timp, după care scade brusc. În cazul folosirii soluţiilor de substanţe tensioactive viteza de migrare în perioada constantă este mai mică decît în cazul umectării cu apă. Perioada de scădere a vitezei de migrare este mult mai mare, iar viteza de migrare scade lent în timp.

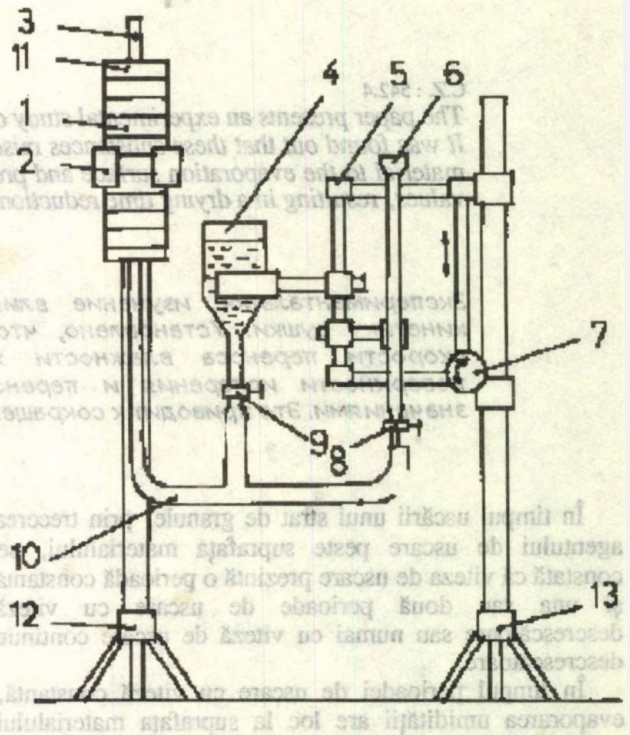


Fig. 2. Instalaţie pentru determinarea distribuţiei umidităţii

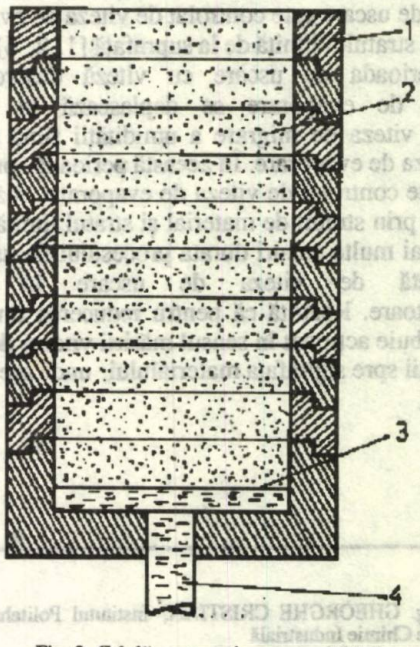


Fig. 3. Celulă pentru migrarea umidităţii

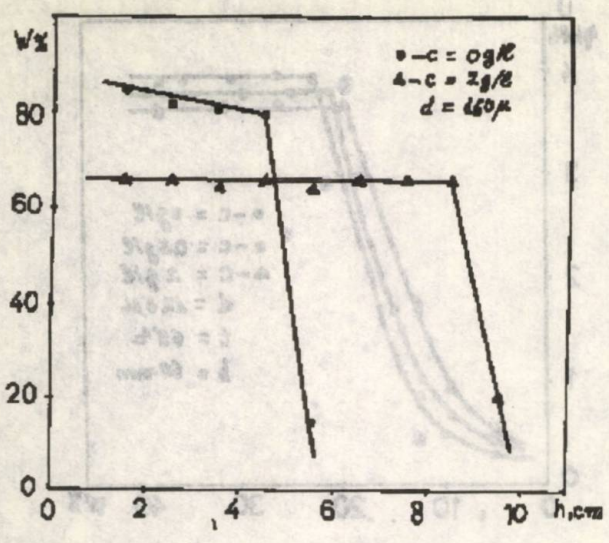


Fig. 4. Distribuţia umidităţii pe grosimea materialului

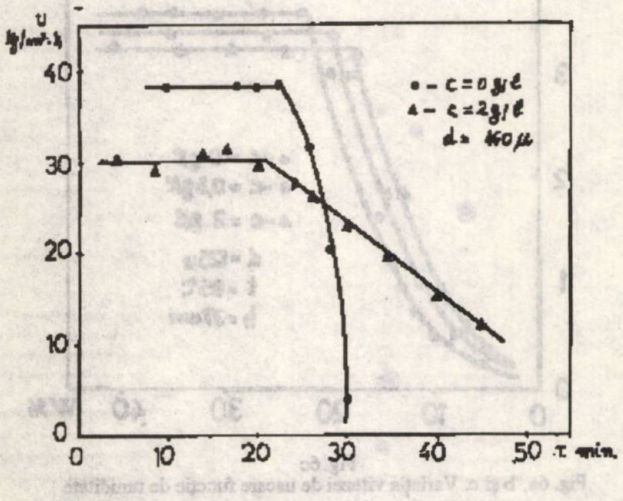


Fig. 5. Variaţia vitezei de migrare funcţie de timp

Uscarea straturilor de material

Rezultatele experimentale obţinute cu granulaţii şi grosimi diferite ale stratului de material sînt prezentate sub forma curbelor uscării în figurile 6 şi 7.

Din figura 6 se constată că procesul de uscare decurge după un mecanism cu două perioade; o perioadă de uscare cu viteză constantă şi o perioadă cu viteză descrescătoare. Perioada de uscare cu viteză constantă se caracterizează printr-o migrare intensă a umidităţii în stare lichidă spre suprafaţa materialului unde are loc evaporarea. La suprafaţă conţinutul de umiditate scade atît datorită evaporării, cît şi datorită scăderii vitezei de migrare a umidităţii din interior spre suprafaţă. La atingerea stării de echilibru suprafaţa de evaporare se deplasează în interiorul materialului, iar viteza de uscare este continuu descrescătoare.

Un studiu comparativ al curbelor uscării pentru cele două situaţii, cu şi fără substanţă tensioactivă, arată că la aceeaşi granulaţie şi aceleaşi condiţii experimentale, are loc o scădere a vitezei de uscare şi o deplasare a umidităţii critice, spre valori mai mici funcţie de concentraţia substanţei tensioactive. La straturile de grosimi mici apare o diferenţiere mai mică între vitezele de uscare la umectarea cu apă şi cu soluţie de emulgator. Şi în acest caz diferenţele dintre umidităţile critice, la cele două serii de determinări experimentale, se menţin. Din figura 6 se constată că umiditatea critică la umectarea cu apă este 27% în timp ce la umectarea cu soluţie de emulgator de concentraţie 0,5 g/l devine 20,5%, iar la concentraţia de 2 g/l aceasta scade la 15,5%. Scăderea vitezei de uscare în perioada constantă este cu 0,55 kg/m^{2}h mai mică în cazul folosirii soluţiei de concentraţie 2 g/l substanţă tensioactivă.

Viteza de uscare mai mică în cazul umectării cu soluţie de substanţă tensioactivă se explică prin faptul că tensiunea de vapori de la suprafaţă este mai mică decît tensiunea de vapori a solventului, respectiv a apei. Deplasarea umidităţii critice, în cazul folosirii substanţelor tensioactive, ar putea fi explicată prin efectul acestora asupra procesului de migrare. Coeficientul de migrare a umidităţii variază funcţie de diferiţi factori. Dintre aceştia o importanţă deosebită o are conţinutul de umiditate din material. Relaţiile de variaţie a acestuia funcţie de conţinutul de umiditate sînt de forma, [4,5]:

$$D = a \cdot e^{b \cdot w} \qquad (1)$$

în care:

w - conţinutul de umiditate din material;

a şi b - coeficienţi

Conform ecuaţiei (1), coeficientul de migrare a umidităţii are valori mari la conţinut ridicat de umiditate. Deoarece conţinutul de umiditate la umectarea cu apă scade repede în timp, rezultă că şi coeficientul de migrare a umidităţii va prezenta o variaţie asemănătoare. La umectarea cu soluţie de emulgator conţinutul de umiditate scade în timp mult mai lent, ceea ce conduce la mărirea duratei perioadei de uscare cu viteză constantă. Variaţia mai lentă a coeficientului de migrare a umidităţii, în cazul umectării cu soluţie tensioactivă, poate fi explicată prin efectul superficial al soluţiei de emulgator, ceea ce favorizează migrarea umidităţii.

Dacă se analizează curbele de variaţie a umidităţii materialului în timp (fig.7), se pot trage o serie de concluzii referitoare la influenţa substanţelor tensioactive asupra duratei procesului. Pentru straturi formate din particule cu diametrul de 160 μ uscate la temperatura de 65° C (fig.7), se observă că, după aproximativ 7h de la începerea uscării, umiditatea materialului scade la 12%, la umectarea cu apă, 7,5% la umectarea cu soluţie de 0,5 g/l emulgator şi 6% la umectarea cu soluţie de 2 g/l. Dacă se are în vedere faptul că durata procesului este determinată, în principal, de durata perioadei de uscare cu viteză descrescătoare, rezultă că influenţa substanţelor tensioactive se manifestă în reducerea timpului de uscare. Această reducere se poate realiza şi prin modificarea parametrilor agentului de uscare. Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că aceşti parametri influenţează predominant procesul de uscare în perioada cu viteză constantă, dar în multe cazuri timpul total de uscare este determinat de viteza de uscare în perioada descrescătoare.

Modificările, care apar în cinetica uscării straturilor umectate cu soluţie de substanţe tensioactive, pot fi explicate dacă se analizează curbele de distribuţie a umidităţii pe înălţimea stratului şi curbele de variaţie a vitezei de migrare a umidităţii în timp.

Din curba vitezei de migrare a umidităţii se constată că la început viteza de migrare este mult mai mare decît viteza de uscare. Astfel în cazul folosirii apei (fig. 5), viteza de migrare este de 38 kg/m^{2}h, iar viteza de uscare de 4 kg/m^{2}h. Viteza de migrare a umidităţii se menţine la valori mari un timp scurt, după care scade repede la viteze sub valoarea vitezei de uscare, ceea ce ar putea explica durata scurtă a procesului de uscare cu viteză constantă.

Din curba vitezei de migrare a soluţiei de emulgator (fig.5), se constată că durata perioadei constante de migrare a umidităţii este aproximativ aceeaşi ca la umectarea cu apă, dar perioada de scădere a vitezei de migrare este mult mai mare, atingînd valoarea vitezei de uscare la un timp dublu faţă de aceea de la umectarea cu apă.

Dacă se reprezintă grafic viteza de uscare funcţie de umiditate pentru straturi formate din particule de mărimi diferite se constată că, odată cu creşterea dimensiunilor particulelor, viteza de uscare creşte, iar umiditatea critică se deplasează spre valori mai mici (fig.8). Acest lucru poate fi explicat prin creşterea vitezei de migrare a umidităţii spre suprafaţa de evaporare, odată cu mărirea dimensiunilor particulelor solide.

Se apreciază că există substanţe tensioactive care adăugate în apă, în concentraţii foarte mici, măresc viteza de migrare a umidităţii spre suprafaţa de uscare, unde are loc evaporarea umidităţii cu viteză mare, deplasează punctul critic spre domeniul umidităţilor scăzute, ceea ce determină o reducere apreciabilă a timpului de uscare. Aceste substanţe tensioactive trebuie astfel alese încît să nu modifice proprietăţile tehnologice ale materialului supus uscării.

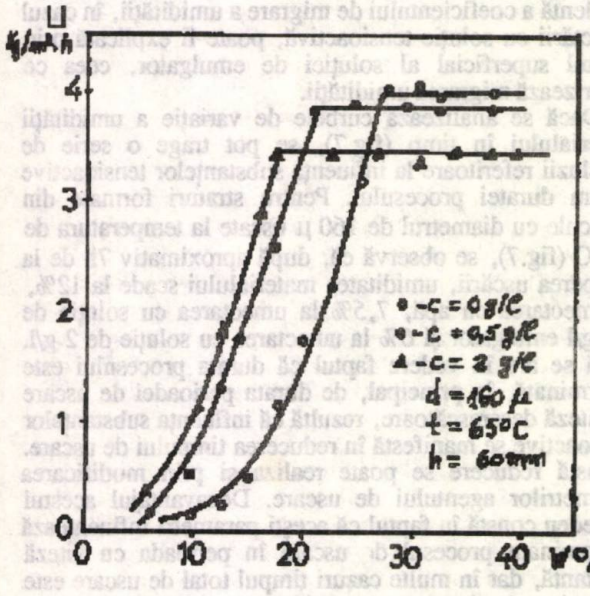


Fig. 6a

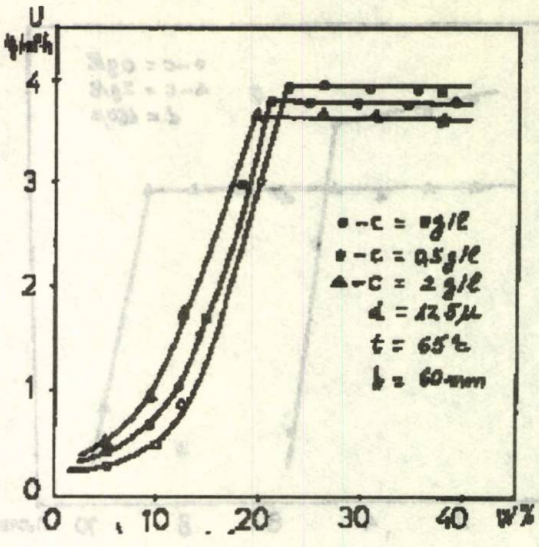


Fig. 6b

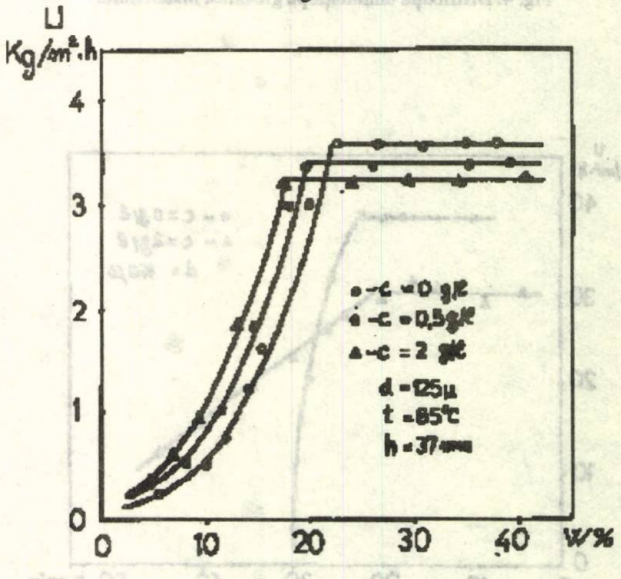


Fig. 6c

Fig. 6a, b şi c. Variaţia vitezei de uscare funcţie de umiditate

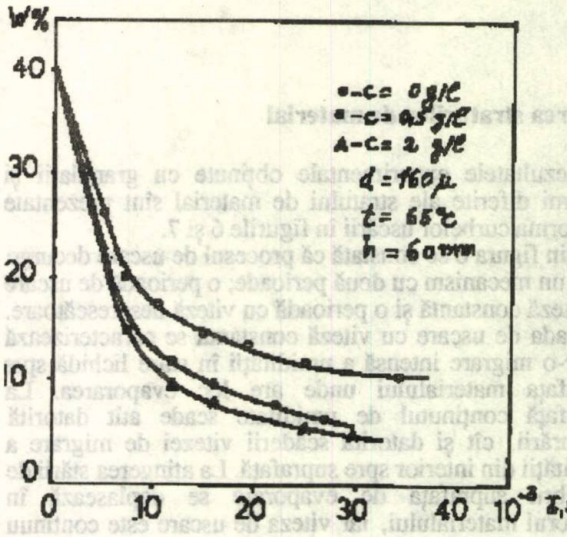


Fig. 7a

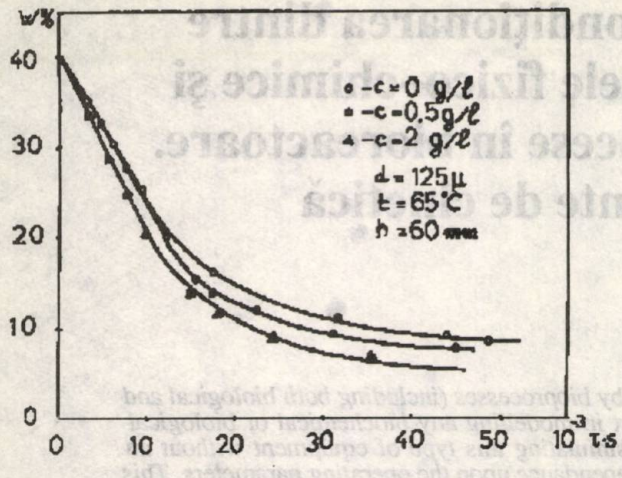


Fig. 7b

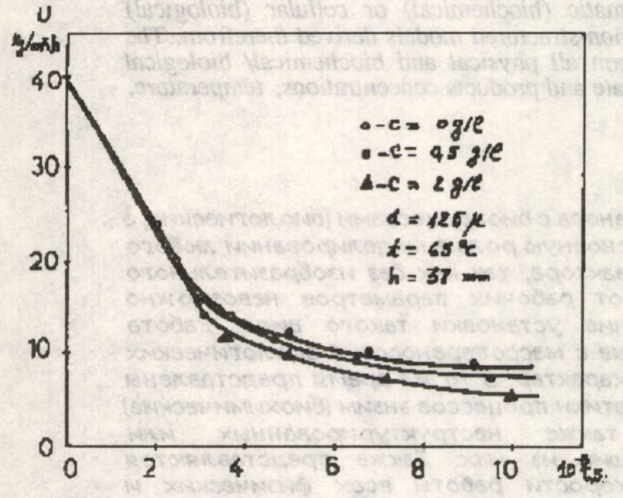


Fig. 7c

Fig. 7a, b şi c. Variaţia umidităţii funcţie de timp

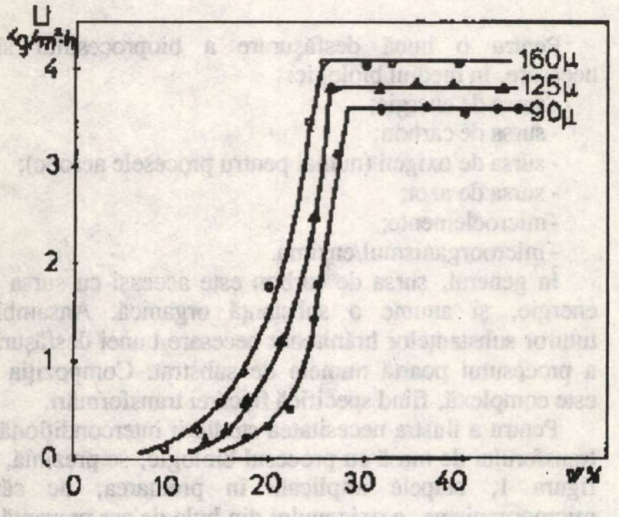


Fig. 8. Variaţia vitezei de uscare funcţie de umiditate

Concluzii

Rezultatele experimentale obţinute în cazul uscării straturilor formate din granule de PVC emulsie conduc la concluzia că procesul de uscare decurge în două perioade: o perioadă de uscare cu viteză constantă şi una cu viteză continuu descrescătoare.

Folosirea substanţelor tensioactive în procesul de uscare a materialelor solide determină creşterea vitezei de migrare a umidităţii în stare lichidă spre suprafaţa de evaporare, ceea ce contribuie la scăderea duratei procesului. S-a constatat că această scădere este cu atît mai mare cu cît umiditatea finală a materialului supus uscării este mai mică. Astfel pentru reducerea umidităţii de la 40 la 10%, în cazul uscării straturilor formate din granule de PVC emulsie cu diametrul de 160 μ, la temperatura de 65° C, timpul de uscare scade de 3 ori în cazul folosirii unei concentraţii de 0,5 g/l şi de 4 ori în cazul unei concentraţii de 2 g/l substanţă tensioactivă în apă. În practica industrială uscarea materialelor se face pînă la un conţinut de umiditate mult mai mic, ceea ce determină o reducere mai mare a timpului de uscare şi scăderea consumului de energie la uscarea unor materiale solide.

Bibliografie

1. TOEI, R. şi HAYASHI, S., Memoirs of the Fac.of Chem.Eng., 27, 1965, p.303.
2. CRISTIAN, Gh., Teză de doctorat, Inst. Politehnic Iaşi, 1976.
3. TUDOSE, R.Z. şi CRISTIAN, Gh., Brevet Ro, nr.70811/ 22 02, 1979
4. CRISTIAN, Gh., OPREA, C.V., TOTH, C. şi TOTH, I., Acta Polymerica, 35, nr.8, 1984, p.565
5. CRISTIAN, Gh., ONISCU, C., IŞTOAN, I. şi MIHALY, I., Bul. Institut. Polit. Iaşi, XXX(XXXIV), 1-4, 1984, p.61.
6. TUDOSE, R.Z. şi KADI, H., Rev. Chim. (Bucureşti), 40, nr.11, 1989, p.923.
7. PĂRĂUŞANU, V., PONORAN, I. şi XENOS, D., Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr.11, 1987, p.988.

Intrat în redacţie: 21.V.1990

GHEORGHIŢA JINESCU
VASILE LAVRIC

Intercondiţionarea dintre procesele fizico–chimice şi bioprocese în bioreactoare. Elemente de cinetică

C.Z. : 66. 023:541.127

The study of interconditioning the mass transfer by bioprocesses (including both biological and biochemical processes) plays a fundamental part in modelling any biochemical or biological reactor, since one cannot conceive sizing and simulating this type of equipment without an expression that should describe the bioprocess dependance upon the operating parameters. This paper is a review of the fundamental concepts connected with the mechanism of mass transfer in biological media, considering their non-Newtonian character. There are also presented the mechanisms involved in describing the enzimatic (biochemical) or cellular (biological) processes kinetics, as well as the structured or non-structured models derived therefrom. The implications the operating parameters have upon all physical and biochemical/ biological processing taking place in the bioreactor (substrate and products concentrations, temperature, pH, inhibitors) are also described.

Изучение взаимодействия массового переноса с биопроцессами (биологические, а также биохимическе процессы) играет основную роль в моделировании любого биохимического или биологического реактора, так как без изобразительного выражения зависимости биопроцесса от рабочих параметров невозможно определение размеров и моделирование установки такого вида. Работа преставляет основные понятия связанные с массопереносом в биологических средах, имея в виду их неньютоновский характер. В то же время представлены механизмы, участвующие в описании кинетики процессов энзим (биохимические) или клеток (биологические), а также неструктурированных или структурированных моделей, вытекающие из них. Также представляются вовлекания рабочих параматров в скорости работы всех физических и биохимических/биологических процессов в биореакторе (концентрации подслоя и продуктов, температуры, , ингибиторов)

Utilizarea microorganismelor în procesul de prelucrare, la temperaturi ambientale, a materiilor prime, în vederea obţinerii unei game tot mai largi de produse, presupune cunoaşterea, în profunzime, a mecanismelor care guvernează ciclul de transformări metabolice implicat de acesta. Chiar şi în cazul în care nu este folosit un microorganism, ci o enzimă, procesul de prelucrare a meteriilor prime rămîne de complexitatea celui catalitic, incluzînd aici şi dezactivarea catalizatorului.

În această lucrare, prin proces biologic se înţelege procesul de prelucrare în care sînt implicate microorganismele vii, care trăiesc în mediul biologic prezent în bioreactor, iar prin proces biochimic se înţelege procesul de prelucrare în care sînt folosite numai enzimele, considerate, în continuare, drept catalizatori, avînd o specificitate ridicată [1].

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU şi ing. VASILE LAVRIC, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Pentru o bună desfăşurare a bioprocesului sînt necesare, în mediul biologic:

- sursa de energie;
- sursa de carbon;
- sursa de oxigen (numai pentru procesele aerobe);
- sursa de azot;
- microelemente;
- microorganismul/enzima.

În general, sursa de carbon este aceeaşi cu sursa de energie, şi anume o substanţă organică. Ansamblul tuturor substanţelor hrănitoare necesare bunei desfăşurări a procesului poartă numele de substrat. Compoziţia sa este complexă, fiind specifică fiecărei transformări.

Pentru a ilustra necesitatea studierii intercondiţionării transferului de masă cu procesul biologic, se prezintă, în figura 1, etapele implicate în preluarea, de către microorganisme, a oxigenului din bula de aer prezentă în mediul biologic, şi eliminarea, în aceasta, a bioxidului de carbon format în cursul activităţilor metabolice, considerînd teoria stratului stagnant.

Fig. 1. Etapele procesului biologic [1]:
1 - difuziunea moleculară a O_2 prin stratul stagnant din bulă; 2 - trecerea prin interfața gaz - lichid; 3 - difuziunea moleculară prin stratul stagnant lichid din jurul bulei; 4 - transportul convectiv al O_2 prin faza lichidă în mișcare; 5 - difuziunea moleculară prin stratul stagnant de lichid din jurul particulei solide (microorganism/aglomerare de microorganisme); 6 - transferul prin peretele (membrana) celulei; 7 - difuziunea internă, prin structura celulară, spre locul reacției enzimatice; 8 - reacția enzimatică, avînd drept rezultat eliminarea CO_2

I. Mecanisme de transfer de masă în sisteme bifazice

Procesele biologice se desfășoară în medii constituite, în majoritatea cazurilor, din trei faze: gaz - lichid - solid. În procesele aerobe, mediul gazos îl formează aerul sau oxigenul, în timp ce în procesele anaerobe, mediul gazos este constituit din bioxidul de carbon sau metanul care se degajă în timpul activităților metabolice. Fenomenele care au loc, în cadrul proceselor anaerobe, în ceea ce privește transferul bioxidului de carbon (metan) de la celulă către mediu și, apoi, formarea bulelor de gaz, au fost mai puțin studiate în literatură, atenție mai mare fiind acordată studiului transferului de masă, în cadrul proceselor aerobe, prin care se asigură oxigenul necesar activității celulare.

Microorganismele folosesc oxigenul în procesele de respirație, prin care produc energia necesară dezvoltării. Oxigenul se dizolvă în mediul biologic, care este format, în cea mai mare parte, din apă, în care se găsesc solubilizate toate sărurile și componentele substratului. La temperatura camerei, solubilitatea oxigenului în apă este foarte mică, concentrația acestuia, la echilibru, nedepășind 12-15 p.p.m. Dacă oxigenul este prezent în cantități insuficiente, activitatea microorganismelor se micșorează foarte mult, pînă la dispariție. Deoarece o populație de celule consumă, în procesul de respirație, o cantitate de oxigen de cîteva ori mai mare decît concentrația de echilibru, este necesar ca oxigenul să fie transferat continuu din faza gazoasă în mediul biologic, viteza transferului de masă devenind, în multe situații, factorul determinant în calculul și dimensionarea reactorului biologic.

În general, trecerea unui component dintr-o fază în alta, în sistemele fluid-fluid, întîlnește trei rezistențe: în fiecare din cele două faze distincte și la interfața propriu-zisă. În cele mai multe cazuri, rezistența interfeței se consideră neglijabilă; sînt exceptate situațiile în care urme de substanțe tensioactive se aglomerează la interfață, sau cînd viteza transferului de masă este foarte mare, putîndu-se forma turbioane interfaciale [2]. În toate cazurile, în afara celor exceptate, se consideră că, la interfață, se atinge, instantaneu, echilibrul interfazic, distribuția speciilor fiind guvernată de o lege de echilibru (de exmplu, legea lui Henry).

Pentru interfețele lichid-lichid, investigațiile experimentale au demonstrat existența unei puternice rezistențe la transferul de masă din partea acesteia [3]. În analiza datelor experimentale, această rezistență poate fi luată în considerare prin înserierea ei la cele ale celor două faze. Prima abordare modernă a rezistenței interfaciale [4] pleacă de la teoria celor două filme, care, cu toate simplificările sale, permite corelarea influenței pe care unii factori, precum reacția chimică și cinetica transferului de masă, o au asupra coeficienților de transfer de masă (grosimea filmului poate fi eliminată din rezultatul final). Rezistența interfacială este rezultatul acțiunii a două fenomene: 1) micșorarea mobilității unei particule în imediata vecinătate a interfeței și 2) existența unor forțe fizico-chimice specifice care operează între particule și interfață. În cazul soluțiilor concentrate, în transferul interfazic apar încă două efecte distincte: 3) particulele se află suficient de aproape unele de altele pentru a interacționa fizico-chimic între ele, precum și cu interfața și 4) cîmpul de viteze stabilit de una din particule alterează semnificativ mișcarea tuturor particulelor din vecinătate [3]. În final, după prelucrări matematice care țin seama de toate etapele amintite anterior și pot fi regăsite în lucrarea citită, se ajunge la relația care permite calculul rezistenței interfeței la transferul de masă:

$$R_i^{II} = R_i^{I} + e^{-E_1}\left(\varnothing_1 - B\varnothing_2\right) \cdot \int_{-L_1}^{L_2} \frac{\left[1 + 2\beta_1 + \lambda(x)\right]}{D_0(x)} \cdot \int_{-L_1}^{x} \left[\frac{e^{E(y)}}{R^{I}} - \frac{e^{E_f(y)}}{R_f^{I}}\right] \cdot \frac{dy}{D_0(x)}\, dx \qquad (1)$$

În ecuația (1), R_i^{I} constituie rezistența interfacială la transferul de masă, în condițiile în care se utilizează conceptul de soluție ideală, iar R_i^{II} constituie rezistența interfacială la transferul de masă atunci cînd nu se utilizează acest concept. Relația de calcul pentru R_i^{I} este:

$$R_i^{I} = e^{-E_1} \int_{-L_1}^{L_2} \left[\frac{e^{E(x)} - e^{E_f(x)}}{D_0(x)}\right] dx \qquad (2)$$

În figura 2 se prezintă profilele de concentrație pentru un sistem avînd o barieră de potențial energetic la interfață, în cazul absenței, respectiv prezenței rezistenței interfeței la transferul de masă [3].

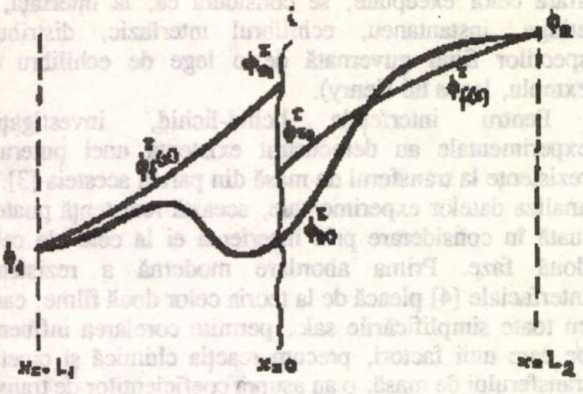


Fig. 2. Profilele de concentraţie în cazul teoriei stratului stagnant şi al teoriei Larson şi Lam [3]

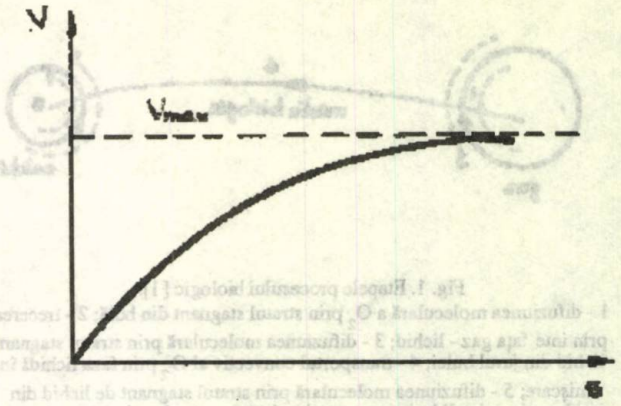


Fig. 3. Efectul concentraţiei substratului asupra vitezei unei reacţii catalizate enzimatic [10]

După cum se observă din relaţia (1), termenul neliniar depinde atît de mărimea, cît şi de semnul depărtării faţă de echilibru a masei de fluid. Ţinînd seama de aceasta, cît şi de faptul că există mai multe profile posibile pentru energie, reprezentată de $E(x)$, autorii afirmă că nu se pot trage nici un fel de concluzii cu valabilitate generală plecîndu-se de la semnul diferenţei $R_i^{II} - R_i^{I}$. O altă caracteristică a ecuaţiei (1) este că L_1 şi L_2 nu pot fi înlocuite de ∞ ca limite ale integralei cu toate că $E(x)$ şi $E_f(x)$ sînt, asimptotic, egale pentru $|x| \to \infty$. Această concluzie nu este valabilă şi pentru $\varnothing^{I}(x)$ şi $\varnothing_f^{I}(x)$, deoarece, cu cît este mai mare rezistenţa la transferul prin interfaţă asociată cu $\varnothing^{I}(x)$, cu atît mai mic este gradientul de concentraţie. Cu alte cuvinte, diferenţa dintre $E(x)$ şi $E_f(x)$, care este localizată lîngă interfaţă, impune o diferenţă între $\varnothing^{I}(x)$ şi $\varnothing_f^{I}(x)$ care se întinde în toată regiunea $-L_1 < x < L_2$ (fig. 2). Faptul că L_1 şi L_2 nu pot fi eliminaţi din formula de calcul pentru R_i^{II} este o carenţă a modelului, dar se cunosc situaţii în care determinările de grosime a stratului stagnant pot fi făcute cu suficientă acurateţe. Pentru a utiliza ecuaţiile (1-2), trebuie cunoscute, în detaliu, funcţiile $D_0(x)$, $\lambda(x)$ şi $E(x)$, ca şi constanta β_1. În lucrarea [3] se detaliază modul în care aceste mărimi pot fi calculate.

II. Cinetica reacţiei biochimice

Principiile generale ale cineticii reacţiilor chimice se aplică şi reacţiilor catalizate enzimatic, acestea avînd, însă, şi o trăsătură proprie, care nu se întîlneşte la reacţiile neenzimatice: saturarea cu substrat [5]. În figura 3 se observă efectul concentraţiei substratului asupra vitezei de reacţie, pentru reacţia catalizată enzimatic, $A \longrightarrow P$.

Pentru concentraţii mici de substrat, există o relaţie de directă proporţionalitate între viteza de reacţie şi concentraţie, reacţia enzimatică putînd fi considerată de pseudoordinul 1 în raport cu substratul. Totuşi, pe măsură ce concentraţia de substrat se măreşte, creşterea corespunzătoare a vitezei de reacţie este din ce în ce mai mică, astfel încît ea încetează de a mai fi direct proporţională cu concentraţia de substrat; în această zonă, reacţia are un ordin mixt. Crescînd, în continuare, concentraţia substratului, viteza de reacţie devine absolut independentă de concentraţia acestuia, atingînd, asimptotic, o valoare de palier, V_{max}. Pe acest interval de concentraţie, viteza de reacţie este de ordinul zero în raport cu substratul, spunîndu-se că enzima este saturată cu substratul său. Toate enzimele prezintă efectul de saturare, concentraţia de substrat care îl produce fiind specifică enzimei. Teoria Michaelis-Menten [6], fundamentală pentru analiza cantitativă a tuturor aspectelor cineticii şi inhibiţiei enzimatice, în cazul unui substrat unic, presupune că enzima E se combină, mai întîi, cu substratul S pentru a forma complexul enzimă-substrat ES; acesta se descompune, într-o etapă ulterioară, formînd enzima liberă şi produsul P.

Analizîndu-se schema generală de reacţie Botts-Morales (fig. 4), se observă că s-a făcut presupunerea că toate reacţiile enzimatice sînt reversibile. Viteza de reacţie se obţine utilizînd principiul staţionarităţii centrilor activi [5]:

$$V = \frac{V_{max} S}{K_M + S} \qquad (3)$$

În ecuaţia (3) termenul K_M se numeşte constanta Michaelis-Menten, egală cu concentraţia de substrat la care viteza iniţială de reacţie este jumătate din viteza maximă, fiind dată de relaţia:

$$K_M = \left(k_{-1} + k_{+2}\right) / k_{+1} \qquad (4)$$

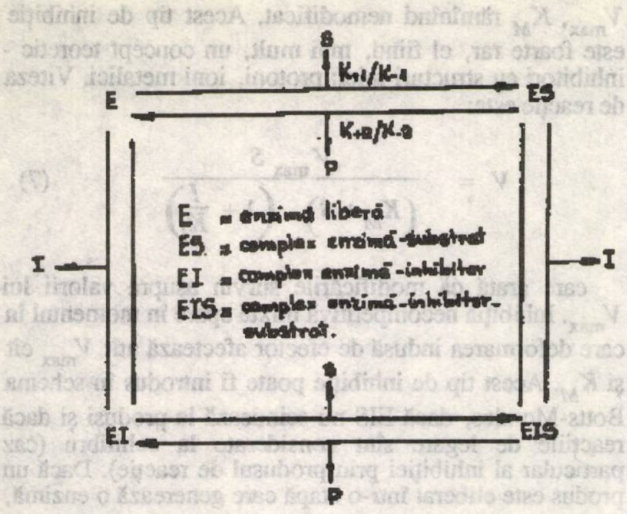


Fig. 4. Schema generală Botts - Morales [12]

Este important de notat că, deşi ecuaţia Michaelis-Menten nu pare a ţine seama de concentraţia enzimei, aceasta este înglobată în termenul V_{max}. Comportarea cinetică a enzimelor este mult mai complexă decît reacţia simplă, cu un singur substrat. De asemenea, presupunerea că, în cursul reacţiei, se formează un singur complex enzimă-substrat este infirmată, de multe ori, de realitate, în multe din reacţiile cu un singur substrat putînd apărea două sau trei complexe. De asemenea, o aceeaşi enzimă poate duce la formarea a doi sau mai mulţi produşi de reacţie.

1. Influenţa factorilor de mediu asupra activităţii enzimatice

Influenţa *p*H-ului

Cele mai multe enzime au un *p*H caracteristic la care activitatea lor este maximă; peste sau sub acest *p*H activitatea lor scade (fig. 5).

Relaţia dintre *p*H şi activitate, pentru orice enzimă, depinde de comportarea de acid-bază a enzimei şi substratului, ca şi de o serie de alţi factori, dificil de cuantificat. Forma curbei *p*H-activitate este, de obicei, funcţie de concentraţia substratului, deoarece K_M a multor enzime se modifică cu *p*H-ul. *p*H-ul optim al unei enzime nu este, neapărat, acelaşi cu *p*H-ul mediului său normal, intracelular, ceea ce sugerează că relaţia *p*H-activitate poate fi un factor de control al activităţii sale intracelulare.

Influenţa temperaturii

Viteza reacţiilor catalizate de enzime creşte cu temperatura, pe intervalul de temperatură pe care enzima este stabilă şi îşi păstrează întreaga activitate. Reacţiile catalizate de enzime au o temperatură optimă (fig. 6): în cazul reprezentării activităţii funcţie de temperatură apare un pic deoarece enzimele, fiind proteine, sînt denaturate la depăşirea unei anumite temperaturi, proprii fiecărei enzime, devenind inactive dincolo de acest prag. Temperatura optimă aparentă este, astfel, rezultanta a două procese: 1) creşterea normală a vitezei de reacţie cu temperatura şi 2) creşterea denaturării termice a proteinei peste o temperatură critică. Cu toate că majoritatea enzimelor devin inactive în momentul în care temperatura depăşeşte pragul de 55° C, unele sînt suficient de stabile păstrîndu-şi activitatea la temperaturi mult mai mari: există specii de bacterii termofile, care trăiesc în izvoarele fierbinţi, ale căror enzime sînt încă active la 85° C. Altele, deşi îşi pierd activitatea prin creşterea temperaturii, o recapătă rapid după răcire, ceea ce arată că restul lor polipeptidic desfăşurat se repliază rapid la loc, în conformaţia lui nativă.

2. Efectul inhibitorilor asupra cineticii enzimatice

Inhibitorii sînt efectori care provoacă scăderea vitezei procesului enzimatic, în cazul prezenţei lor în sistem. Inhibitorii pot fi împărţiţi, după durata pe care efectul lor o are asupra vitezei de reacţie a enzimei, în două mari clase:

-ireversibili : se leagă, covalent, de un rest de aminoacid, esenţial pentru activitatea biologică a enzimei. În acest caz, efectul inhibitor poate fi cuantificat prin includerea unui termen de dezactivare ireversibilă a enzimei.

-reversibili : aceştia nu se leagă ireversibil la situsul activ al enzimei sau în oricare altă parte. Aceşti inhibitori produc următoarele tipuri de inhibiţii:

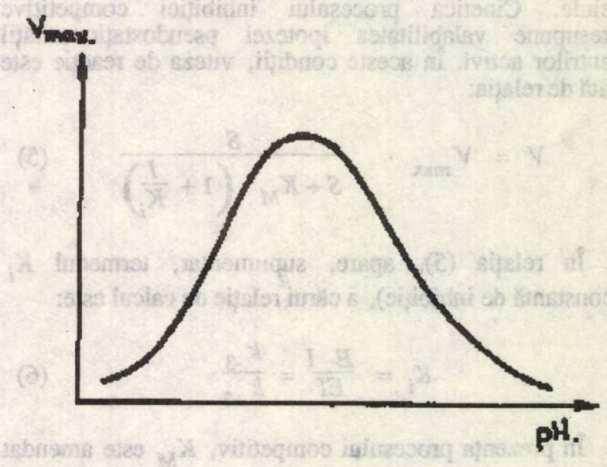


Fig. 5. Efectul *p*H-ului asupra activităţii enzimatice

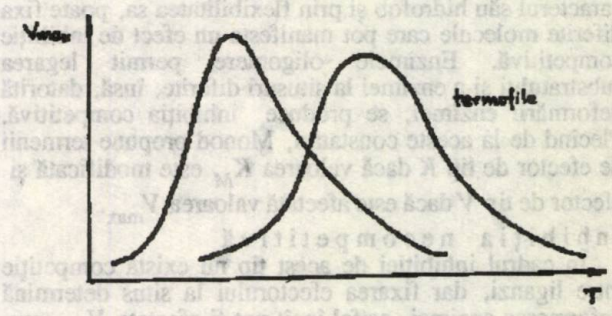


Fig. 6. Efectul temperaturii asupra activităţii enzimatice

- competitivă: se recunoaşte prin creşterea lui K_M;
- necompetitivă: se recunoaşte prin reducerea lui V_{max};
- incompetitivă: atît V_{max} cît şi K_M sînt reduse într-un raport constant;
- mixtă: efectele inhibitorilor sînt combinate.

Cinetica implicată, în cazul în care se manifestă toate aceste tipuri de inhibiţie, este ilustrată cu ajutorul schemei cinetice Botts-Morales. Cazurile simple de inhibiţie reversibilă pot fi regăsite, pe această schemă, astfel:
- inhibiţia competitivă - se omit căile care implică EIS;
- inhibiţia incompetitivă - se omit căile care implică EI;
- inhibiţia mixtă - se omit căile de intertransformare EI $\Leftrightarrow$ EIS.

Inhibiţia competitivă

Inhibitorii competitivi sînt substanţe asemănătoare substratului, care se combină cu enzima la nivelul aceluiaşi situs activ. Nu se formează complexul ESI, ci numai ES şi EI concomitent. Inhibiţia competitivă dispare, mărindu-se concentraţia substratului. EI poartă numele de complex avortiv, inhibitorii care pot da naştere unor astfel de compuşi purtînd numele de absoluţi, deoarece EI nu se transformă mai departe. La nivelul celulei vii, mecanismele de control prin inhibiţie (produs final al unei căi metabolice sau exces substrat) permit menţinerea constantă a concentraţiei metaboliţilor în celule. Cinetica procesului inhibiţiei competitive presupune valabilitatea ipotezei pseudostaţionarităţii centrilor activi. În aceste condiţii, viteza de reacţie este dată de relaţia:

$$V = V_{max} \cdot \frac{S}{S + K_M \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)} \qquad (5)$$

În relaţia (5), apare, suplimentar, termenul K_i (constantă de inhibiţie), a cărui relaţie de calcul este:

$$K_i = \frac{E\ I}{EI} = \frac{k_{-3}}{k_{+3}} \qquad (6)$$

În prezenţa procesului competitiv, K_M este amendat cu factorul $1 + \frac{I}{K_i}$, devenind K'_M. Dacă S este foarte mare, mult superioară valorii K'_M, acest termen poate fi neglijat. Cînd K_i este mic, dar I este mare, gradul de inhibiţie va fi dependent de S. Centrul activ, prin caracterul său hidrofob şi prin flexibilitatea sa, poate fixa diferite molecule care pot manifesta un efect de inhibiţie competitivă. Enzimele oligomere permit legarea substratului şi a enzimei la situsuri diferite, însă, datorită deformării enzimei, se produce inhibiţia competitivă. Plecînd de la aceste constatări, Monod propune termenii de efector de tip K dacă valoarea K_M este modificată şi efector de tip V dacă este afectată valoarea V_{max}.

Inhibiţia necompetitivă

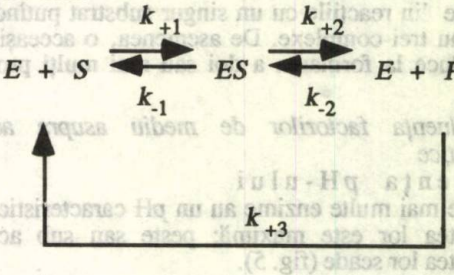
În cadrul inhibiţiei de acest tip nu există competiţie între liganzi, dar fixarea efectorului la situs determină deformarea enzimei, astfel încît pot fi afectate V_{max} sau K_M. Inhibiţia necompetitivă pură implică reducerea lui V_{max}, K_M rămînînd nemodificat. Acest tip de inhibiţie este foarte rar, el fiind, mai mult, un concept teoretic - inhibitori cu structuri mici: protoni, ioni metalici. Viteza de reacţie este:

$$V = \frac{V_{max} S}{(K_M + S)\left(1 + \frac{I}{K_i}\right)} \qquad (7)$$

care arată că modificările survin asupra valorii lui V_{max}. Inhibiţia necompetitivă mixtă apare în momentul în care deformarea indusă de efector afectează atît V_{max} cît şi K_M. Acest tip de inhibiţie poate fi introdus în schema Botts-Morales, dacă EIS nu scindează la produşi şi dacă reacţiile de legare sînt considerate la echilibru (caz particular al inhibiţiei prin produsul de reacţie). Dacă un produs este eliberat într-o etapă care generează o enzimă, E', alta decît cea care leagă substratul, E, inhibiţia prin produs este în acord cu ecuaţiile:

$$V'_{max} = \frac{V_{max}}{1 + \frac{I}{K_i}} \text{ şi } K' = \frac{K_M \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)}{1 + \frac{I}{K_i}} \qquad (8)$$

unde K_i este constanta de disociere a complexului EI, K'_i - constanta de disociere a complexului EIS, iar K_M constanta de disociere a complexului ES. Cel mai simplu mecanism este:



$$K_i = \frac{\left(k_{-1} + k_{+2}\right) k_{+3}}{k_{-1}\, k_{-2}} \qquad (9)$$

$$K'_i = \frac{\left(k_{+2} + k_{+3}\right)}{k_{-2}}$$

Inhibiţia incompetitivă

Inhibiţia incompetitivă apare în momentul în care inhibitorul nu se leagă la enzima liberă, ci numai la complexul Michaelis, afectînd atît V_{max}, cît şi K_M, fără a modifica raportul V_{max} / K_M. În această situaţie, viteza de reacţie este dată de relaţia de calcul:

$$V = V_{max} \frac{S}{\left(1 + \frac{I}{K_i}\right)\left[S + K_M \left(1 + \frac{I}{K_i}\right)\right]} \qquad (10)$$

Inhibiţia incompetitivă este un caz asimptotic al inhibiţiei mixte, în care $K_i \rightarrow \infty$, fiind opusul inhibiţiei competitive, care poate fi definită tot ca un caz asimptotic al inhibiţiei mixte $\left(K_i' \rightarrow \infty\right)$. Inhibiţia incompetitivă poate fi dedusă din schema Botts-Morales, dacă specia moleculară EI nu se formează, iar EIS apare ca un complex terminal, nescindabil. Situsul de legare al inhibitorului devine accesibil numai după ce substratul a fost legat. Există şi situaţia în care inhibitorul are acces la propriul situs numai după eliberarea unui produs - mecanismul enzimei substituite.

Rolul biologic al inhibiţiei

Procesele de inhibiţie, care au loc in vivo, realizează reglarea unor căi metabolice, permiţînd organismelor vii să facă economie de energie. Enzimele din glicoliză, care catalizează reacţii în urma cărora sînt sintetizate moleculele de ATP, sînt inhibate necompetitiv de acest produs macroergic. Retroinhibiţia (inhibiţia prin feed-back) apare cînd produsul final inhibă una din enzimele care catalizează una din primele etape intermediare ale unei secvenţe. Cînd în celulă se formeaă o cantitate mare de produs final, prin retroinhibiţie este blocată calea biosintetizatoare. După consumarea produsului, retroinhibiţia este ridicată şi biosinteza poate reîncepe.

III. Cinetica reacţiei biologice

Prin procese metabolice se înţeleg totalitatea reacţiilor biologice şi biochimice care pot fi îndeplinite de microorganisme. Ţinînd seama de proprietatea microorganismelor de a fi sediul unor transformări chimice, toate procesele implicate trebuie să respecte legile de bază ale termodinamicii şi catalizei. În timpul acestor transformări, poate să apară un exces de energie, care trebuie îndepărtată (procese exergonice sau catabolism) sau un deficit energetic (procese endergonice sau anabolism, sau biosinteză) [7]. Principalul concept utilizat în catabolism este menţinerea şi protejarea vieţii celulelor microbiene. Pentru a creşte şi a se reproduce, microorganismele trebuie să ingereze substanţele necesare producerii membranelor, proteinelor şi a altor materiale celulare. Pentru a putea sintetiza toate acestea, celula are nevoie, pe lîngă microelemente, şi de o sursă de energie. Cel mai bun substrat, pentru un microorganism, este acela care permite producerea maximului de energie şi bioelemente, avînd ca rezultat creşterea cea mai rapidă sau formarea unei cantităţi maxime de biomasă. Anabolismul este divizat în două: fotosinteza, care presupune drept furnizor de energie radiaţia electromagnetică, şi chemosinteza, care presupune un mecanism oxidativ de generare a energiei. În timpul dezvoltării, în celule se desfăşoară un număr foarte mare de reacţii biochimice înseriate şi paralele, care au nevoie de condiţii specifice de mediu pentru a se desfăşura. Deşi cinetica unor reacţii enzimatice şi a unor căi metabolice este cunoscută, nu este posibilă deducerea cineticii întregului sistem biologic. Nu trebuie omise nici rezistenţele la transferul de masă, atît interne cît şi externe, care trebuie luate în considerare la elaborarea unui model cinetic complet. Celulele sau microorganismele sînt considerate ca indivizi supuşi condiţiilor de mediu, dezvoltarea lor depinzînd, pe de o parte, de natura indivizilor, care au informaţiile stocate în genom, şi, pe de altă parte, de condiţiile de mediu, adaptarea făcîndu-se, uneori, prin modificarea însăşi a structurii şi funcţiilor acestora, pentru a putea fi utilizat, cu eficienţă maximă, substratul disponibil în cantităţi suficiente [1].

Microorganismele formează o populaţie, definită ca ansamblul indivizilor care se caracterizează prin proprietăţi continue: concentraţie, densitate, căldură specifică, etc. Pot fi deosebite două tipuri de populaţii: de specie, formată din acelaşi tip de indivizi, şi funcţională, indivizi diferiţi care îndeplinesc aceeaşi activitate.

Procesele fundamentale, în urma cărora populaţia microbiană suferă modificări, sînt:

- dezvoltarea (creşterea) - se sintetizează compuşi noi, care, apoi, sînt asamblaţi pentru a forma copii fidele ale constituenţilor celulari; se poate defini şi ca dezvoltare ireversibilă a masei vii, simultan cu mărirea masei celulare şi/sau divizarea acesteia. Dezvoltarea este supusă mecanismelor de control ale metabolismului.
- reproducţie - se obţin microorganisme individuale; dacă microorganismele sînt unicelulare, reproducţia are loc asexuat. Creşterea şi reproducţia sînt legate între ele prin relaţii nu întotdeauna simple;
- întreţinerea - consumul substratului nu duce la creştere sau reproducţie ci, uneori, la sinteza unor structuri necesare altor scopuri: producerea de enzime, vitamine etc;
- moartea - încetează funcţionarea proceselor metabolice fundamentale, cu toate că mediul biologic nu a suferit nici un fel de modificări;
- liza celulară - dezvoltarea parţială sau totală a peretului şi membranei celulelor, cu eliberarea compuşilor celulari;
- mobilitatea - se consumă substrat pentru deplasarea microorganismelor în spaţiu;
- modificări morfologice - structura fizică a microorganismelor se modifică, afectînd corespunzător natura şi viteza procesului biologic.

Trebuie precizat că, în cazul în care microorganismele au la dispoziţie toate condiţiile de mediu necesare, potenţialul biosintetic al acestora este foarte mare (timpul de dublare al masei celulare este de numai 15 min). De cele mai multe ori, transferul de masă preîntîmpină utilizarea, de către microorganisme, a întregului lor potenţial de dezvoltare (mai ales, transferul de masă prin membrana celulară) [9]. De asemenea, şi alte limitări, care frînează dezvoltarea microorganismelor. Acestea sînt de mai multe tipuri:

- prin necesarul de carbon;
- prin necesarul de energie;
- simultan, prin carbon şi energie;
- prin absenţa oxigenului;
- prin exces de produs;
- prin lipsa microelementelor;
- prin distrugerea mecanică.

Cinetica populaţiilor microbiene este complicată, detalierea putînd fi făcută la diverse nivele:

- global, la nivelul întregii populaţii, considerată a fi formată din indivizi identici fizic şi fiziologic;
- local, la nivelul indivizilor sau claselor de indivizi, care sînt percepuţi distinct, atît fiziologic, cît şi fizic.

Modelele cinetice propuse pentru reacţia biologică pot fi clasificate astfel (fig. 7):

- nestructurate-nesegregate;
- structurate-nesegregate;
- nestructurate-segregate;
- structurate-segregate.

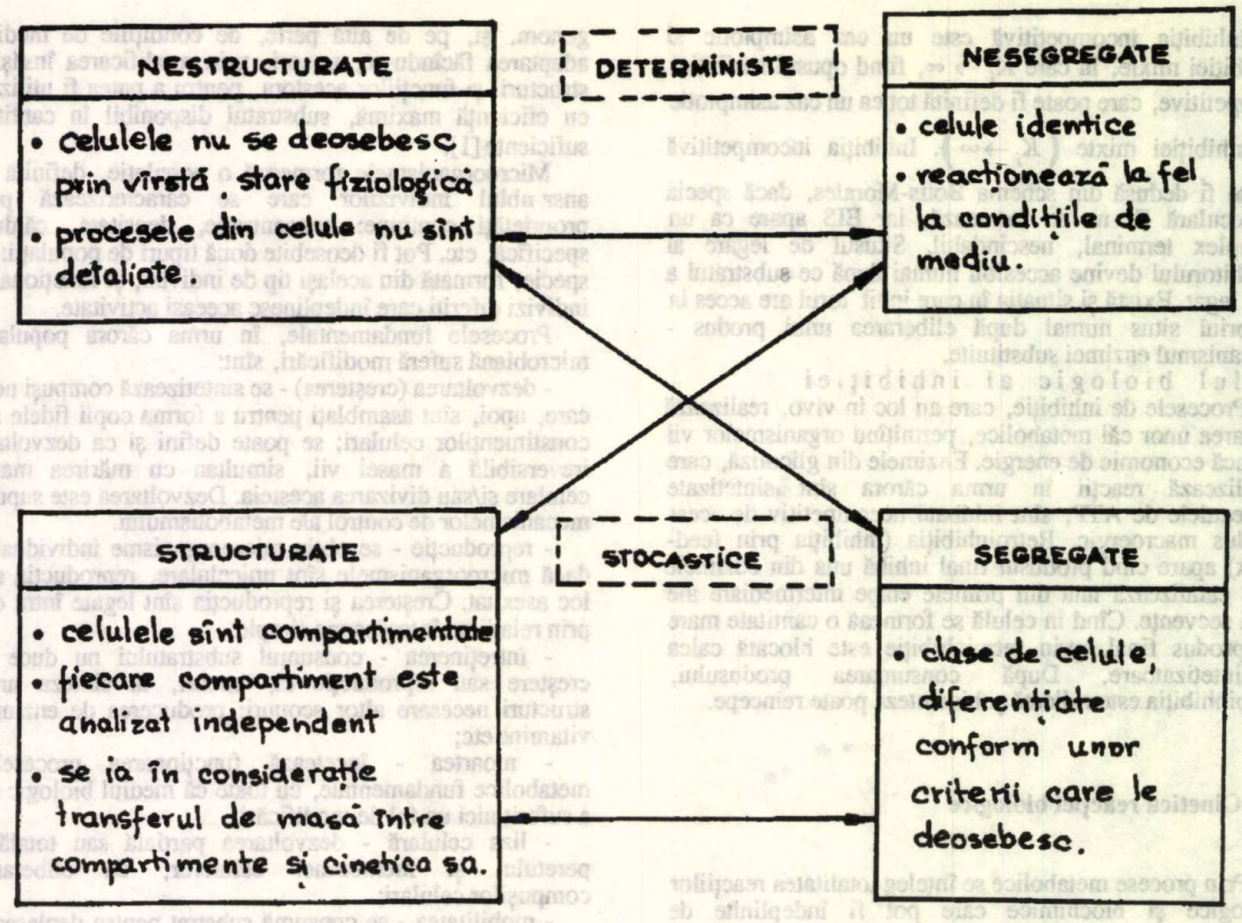


Fig. 7. Modele cinetice pentru procesul biologic [1]

Dintre metodele cele mai abordate este modelarea cinetică formală utilizînd analogii [10]. Utilizarea acestei tehnici prezintă avantajul folosirii unor metode elaborate în alte domenii ale cineticii (chimice, enzimatice) pe baza analogiilor dintre curbele experimentale obținute. Funcțiile utilizate pentru descrierea cinetică a procesului de dezvoltare microbiană sînt adecvate situației particulare prin adaptarea parametrilor lor, utilizînd diferite tehnici specifice. Nu trebuie uitat, însă, nici un moment, că utilizarea acestei tehnici constă în abordarea, prin analogie, a fenomenului, fără nici un fel de implicații în descifrarea mecanismului real care stă la baza sa, deci fără posibilitatea ca, utilizînd modelul cinetic, să poată fi extrapolate concluziile în afara domeniului strict de interes experimental.

Modelele cinetice utilizate cel mai intens, pînă acum, pentru descrierea proceselor de dezvoltare microbiană, sînt cele nesegregate-nestructurate, datorită simplității lor, precum și datorită cantității reduse de informație experimentală necesară pentru adecvarea parametrilor acestora la procesul concret. Pentru cazul în care produsul nu limitează dezvoltarea, există un singur substrat, iar înmulțirea se face prin diviziune celulară, modelul cel mai utilizat, datorită simplității sale și capacității de descriere, în limite rezonabile experimental, a perioadelor de creștere exponențială și de tranziție, este modelul Monod [11]. El este dedus prin analogie cu modelul Michaelis-Menten, datorită asemănării dintre curbele cinetice ale celor două procese. Acest model descrie situația în care consumul substratului este determinat de transportul acestuia prin membrana celulară, doar în cazul în care acesta este facilitat și poate fi descris de o cinetică de tip enzimatic. Modelul cinetic Monod, care definește viteza specifică de creștere a populației microbiene, în ansamblu, este:

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_s + S} \frac{X}{} \qquad (11)$$

în care μ reprezintă viteza specifică maximă, iar K_s este constanta Monod, referitoare la substrat. Viteza specifică maximă are un rol hotărîtor în îmbunătățirile succesive care au fost aduse modelului Monod, ea fiind cea

amendată întotdeauna pentru a ţine seama de influenţele pe care le au, asupra procesului biologic, *p*H-ul, temperatura, substratul sau produsul. Viteza specifică maximă, în condiţii optime de dezvoltare microbiană, este un parametru cinetic specific fiecărui microorganism, a cărui valoare depinde de natura sursei de carbon şi a celei de energie. Ţinînd seama de analogia cu modelul Michaelis-Menten, constantei cinetice K_s i se poate atribui o semnificaţie fizică, în condiţiile precizate anterior: K_s este valoarea concentraţiei substratului S pentru care viteza specifică de creştere a biomasei este egală cu jumătate din valoarea vitezei specifice maxime.

1. Influenţa parametrilor mediului asupra cineticii procesului biologic

Efectul temperaturii

Interacţia celule-substrat este puternic influenţată de temperatură: domeniul de temperatură în care performanţa microorganismelor se menţine între limite acceptabile economic este restrîns, de pînă la 10-15 K. În general, acesta se găseşte în intervalul 20-45° C, cu excepţia microorganismelor termofile, pentru care intervalul trebuie căutat peste 45° C şi a celor psicrofile, pentru care temperatura optimă este sub 20° C. Dependenţa ridicată de temperatură se explică prin natura enzimatică a proceselor biologice, precum şi prin natura proteică a componentelor celulare, care-şi modifică structura odată cu temperatura. În general, se acceptă pentru descrierea dependenţei de temperatură a vitezei specifice maxime o expresie de tip Arrhenius:

$$\mu = \mu_{m0}\, e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad (12)$$

în care E_a, numită, şi în cazul reacţiilor biologice, energie de activitate, are valori cuprinse între 8-12 kcal/mol pentru creştere şi 50-100 kcal/mol pentru moarte. O altă expresie utilizată este:

$$\mu_m = b\left(T - T_{min}\right)\left[1 - e^{c(T - T_{max})}\right] \qquad (13)$$

care are parametrii formali b şi c, iar T_{min} şi T_{max} reprezintă temperaturile cardinale, pentru care viteza specifică de dezvoltare este nulă [1].

Efectul *p*H-ului

Modelele cinetice, care iau în considerare efectul *p*H-ului asupra dezvoltării celulelor, se bazează pe analogia cu sistemele enzimatice. Celulele au fost împărţite în trei clase, în conformitate cu activitatea lor: activă, bazică şi acidă (ultimele două, inactive).

$$x^+ \overset{K_1}{\rightleftarrows} x \overset{K_2}{\rightleftarrows} x^- \qquad (14)$$

În relaţia (14), K_1 şi K_2 sînt constante de echilibru, X este concentraţia de celule, iar semnele (+) şi (-) arată starea acidă, respectiv, bazică a celulelor. Se poate calcula fracţia de celule active existente la un moment oarecare:

$$y = \frac{x}{x^+ + x + x^-} \qquad (15)$$

şi, prin analogie cu modelele cinetice enzimatice:

$$y = \frac{1}{1 + \frac{C_{H^+}}{K_1} + \frac{K_2}{C_{H^+}}} \qquad (16)$$

În care C_{H^+} este concentraţia ionilor de hidrogen. Pentru cele mai multe sisteme celulare, $p\mathrm{H}_{optim} = 6.5 \pm 1$, iar $pK_1 - pK_2 = 2 \pm 1$.

De cele mai multe ori, însă, se propune o dependenţă polinomială a vitezei specifice de creştere în funcţie de *p*H, dedusă pe baza analogiei cu modelele enzimatice:

$$\mu = \mu_m \left(a_1 + a_2 p\mathrm{H} + a_3 p\mathrm{H}^2 + \ldots\right) \qquad (17)$$

în care coeficienţii a_1, a_2, a_3, ... sînt empirici.

2. Efectul inhibitorilor asupra cineticii populaţiilor microbiene

Prin analogie între reacţiile catalizate de enzime şi cinetica dezvoltării populaţiilor microbiene, s-au stabilit cîteva tipuri de efecte inhibitoare.

Inhibiţie competitivă

Relaţia de calcul este asemănătoare cu (5):

$$\mu = \mu_m \frac{S}{S + K_s\left(1 + \frac{I}{K_i}\right)} \qquad (18)$$

Acţiunea inhibitorului poate fi diminuată, sau chiar anulată, prin creşterea concentraţiei substratului.

Inhibiţie incompetitivă

În cazul inhibiţiei incompetitive, inhibitorul nu se poate lega la acelaşi centru activ ca şi substratul (deşi, în cazul populaţiei microbiene, este greu de precizat ce se înţelege prin centru activ; aici este pusă în evidenţă, pregnant, limitarea utilizării analogiei ca metodă de lucru), el blocînd doar complexul activ celulă-substrat, nemanifestînd afinitate pentru alte forme în care se găseşte celula. Considerîndu-se valabilă ipoteza pseudostaţionarităţii centrilor activi, se ajunge la o relaţie asemănătoare cu (9):

$$\mu = \mu_m \frac{S}{\left(1 + \frac{I}{K_i}\right)\left[S + K_s\left(1 + \frac{I}{K_i}\right)\right]} \qquad (19)$$

Valoarea maximă a vitezei specifice de creştere nu se mai regăseşte prin creşterea concentraţiei substratului, afinitatea faţă de acesta modificîndu-se în prezenţa inhibitorului.

Inhibiţie necompetitivă

Inhibitorul nu mai afectează complexul celulă-substrat; pentru starea pseudostaţionară, se ajunge la o relaţie asemănătoare cu (7):

$$\mu = \frac{\mu_m S}{\left(K_s + S\right)\left(1 + \frac{I}{K_i}\right)} \qquad (20)$$

Inhibiţie prin produs

Produsul de reacţie poate avea o acţiune de inhibiţie a dezvoltării celulare, dacă atinge o anumită valoare a concentraţiei. Modelele propuse modifică viteza specifică maximă, prin adăugarea de noi parametri, prin care este alterată această valoare. Cîteva din cele mai uzuale modele sînt prezentate în tabelul 1.

3. Alte modele cinetice

După cum s-a precizat, majoritatea modelelor cinetice propuse pentru dezvoltarea microbiană au urmărit amendarea modelului Monod. Cele mai multe au fost propuse pentru a ţine, mai complet, seama de influenţa substratului asupra vitezei specifice. În tabelul 2 sînt prezentate principalele modele propuse în literatură.

4. Modele cinetice structurate

Modelele cinetice nestructurate au dezavantajul că nu iau în considerare fenomenul de creştere celulară ca fiind dependent de starea fiziologică a celulelor. Experimental, se observă, însă, că activitatea celulelor depinde de vîrsta lor, deci o cale de îmbunătăţire a modelelor este prin luarea în calcul a fazei de dispariţie prin moarte a microorganismelor. Aceasta se poate face prin introducerea unei viteze specifice de dispariţie, μ_d, care se determină din porţiunea descrescătoare a curbei de dezvoltare. În această situaţie, viteza specifică de creştere reală este:

$$\mu_r = \mu - \mu_d \qquad (21)$$

Viteza de dispariţie, μ_d, se poate utiliza şi pentru caracterizarea metabolismului endogen al populaţiilor celulare.

Se prezintă, în continuare, modul de abordare a construcţiei modelelor structurate continue [25]. Concentraţia biomasei prezentă în cultură se notează cu C_x, starea culturii fiind definită cu ajutorul unui vector de stare C, care conţine concentraţiile componenţilor din fazele biotică, respectiv abiotică $C = \{y, x\}$.

Vectorul de stare abiotic, y, conţine concentraţiile a k componente care nu fac parte din biomasa propriu-zisă, în timp ce vectorul de stare biotic, x, conţine concentraţiile a n componente care fac parte din biomasă. Componentele prezente în ambele faze sînt identificate prin numere distincte în ambii vectori de stare. Componentele specificate prin vectorul de stare x ţin seama de substanţele care se regăsesc în masa uscată, ceea ce nu înseamnă, însă, că, pentru fiecare, se defineşte o concentraţie proprie. În aceste condiţii, următoarea relaţie este valabilă:

$$c_x = \sum_{i=1}^{n} x_i \qquad (22)$$

Pentru a avea o reprezentare corectă a cineticii procesului, este preferabilă utilizarea concentraţiei intrinseci, ceea ce determină utilizarea unui vector al acestor concentaţii, w. Elementele acestui vector, w_i, sînt date de relaţia:

$$w_i = x_i / C_x \qquad (23)$$

Tabelul 1

MODELAREA INHIBIŢIEI PRIN PRODUS [1]

Numele modelului	Ecuaţia modelului	Observaţii
HOLZBERG [12]	$\mu = \mu_m - k_1 (P - k_2)$	21° C, pH=3,6
AIBA [13]	$\mu = \mu_m e^{-k_1 P} \frac{S}{K_s + S}$	90° C, pH=4
BAZUA and WILKE [14]	$\mu = \mu_m \frac{k_1 P}{k_1 - P} \frac{S}{K_s + S}$	30° C, pH=4
LEVENSPIEL [15]	$\mu = \mu_m \left(1 - \frac{P}{P^*}\right)^n \frac{S}{K_s + S}$	32° C, pH=4
LUONG [16]	$\mu = \mu_m \left[1 - \left(\frac{P}{P^*}\right)^n\right] \frac{S}{K_s + S}$	32° C, pH=4,2

Tabelul 2

MODELE CINETICE PENTRU DEZVOLTAREA POPULAŢIEI CELULARE

Numele modelului	Ecuaţia modelului cinetic	Observaţii
TESSIER [17]	$\mu = \mu_m \left(1 - e^{-\frac{S_s}{K_s}}\right)$	Model empiric, obţinut pentru aglomerări celulare
MOSER [18]	$\mu = \mu_m \dfrac{S_s^n}{K_s + S_s^n}$	$n > 0$
DABES [1]	$\mu = \frac{1}{2A}\left[B + A\mu_m + S - \sqrt{\left(B + A\mu_m + S\right)^2 - 4A\mu_m S}\right]$	Dacă $S > A\mu_m$, $\mu = \mu_m$. În rest, rămîne valabilă relaţia dedusă prin analogie cu cinetica enzimatică
POWELL [19]	$\mu = \frac{1}{2L}\mu_m (K_s + L + S)\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4LS}{(L + K_s + S)^2}}\right]$	Model segregat, dezvoltat considerînd difuzia şi reacţia biologică de tip Monod
MUELLER [20]	$\mu = \mu_m \left(1 - x_c^3\right)$ $1 - 3x_c^2 + 2x_c^3 = \dfrac{2S}{3K_s} \cdot \left(\dfrac{k V_p}{A_p}\right)^2$	$x_c \in [0, 1]$ Modelul ia în considerare reacţia de ordin zero, cuplată cu difuzia substratului
CONTOIS [21]	$\mu = \mu_m \dfrac{S}{X K_s + S}$	Apare, pentru prima dată, dependenţa explicită de x
ATKINSON [22]	$\mu = \dfrac{k}{K_s} \cdot S$	Model segregat: reacţia de ord. unu, inserată cu difuzia substratului
MOTTA [23]	$\dfrac{\mu}{\mu_m} = \left(\dfrac{m}{m+1}\right) e^{-mt} + \left(\dfrac{1}{m+1}\right)$	Model de tip logistic, descrie bine faza discontinuă de creştere
MONOD [11]	$\mu = \mu_m \dfrac{K_s S}{1 + K_s S}$	Model empiric, dedus prin aglomerări de particule
KORNEGAY and ANDREWS [24]	$\mu = \dfrac{k_1 x}{k} \cdot \dfrac{k_3 S}{1 + k_3 S}$	Model empiric, obţinut pentru film biologic

Într-o cultură dezvoltîndu-se la volum constant este posibilă utilizarea mărimilor intensive de caracterizare a compoziţiei celulare în ecuaţiile fundamentale de bilanţ. Acumularea unui component în sistem este urmarea a două procese: transportul acetuia în sistem şi producerea sa. În notaţie vectorială, ecuaţia de bilanţ masic este:

$$\dot{C} = r_A + \Phi \qquad (24)$$

În ecuaţia (24), r_A este vectorul vitezelor specifice de producţie a fiecărui component, în timp ce Φ este vectorul vitezelor de transport ale acelorași specii în sistem. Considerînd că reacţiile care au loc în sistem sînt caracterizate de vectorul r, viteza specifică de formare a unui component poate fi descrisă de relaţia:

$$r_A = r\,\alpha \qquad (25)$$

În ecuaţia (25), α este matricea coeficienţilor stoichiometrici (m·p). Expresii asemănătoare cu (24) şi (25) pot fi formulate pentru vitezele de transformare a vectorilor de stare biotic, respectiv abiotic:

$$\dot{y} = r\,\alpha_y + \Phi_y \qquad (26)$$

$$\dot{x} = r\,\alpha_x + \Phi_x \qquad (27)$$

Trebuie formulată ecuaţia pentru Φ_x. Ţinînd seama de faptul că vectorul de stare, x, se referă la celulele intacte, viabile, transportul componenţilor de la şi către sistem poate avea loc numai sub formă de celule viabile intacte. Aceasta exclude posibilitatea adăugirii sau extragerii de celule avînd o compoziţie diferită de cea medie, ceea ce implică valabilitatea următoarei ecuaţii:

$$\Phi_x = \Phi_x w \qquad (28)$$

în care Φ_x este un scalar reprezentînd viteza de transport a biomasei în sistem, exprimată prin raportare la volumul sistemului. Prin utilizarea ecuaţiilor (23) şi (28) în ecuaţia (27), se obţine:

$$\left(w \dot{C}_x\right) = r \alpha_x + \Phi_x w \qquad (29)$$

care, după diferenţiere, se poate rescrie:

$$C_x \dot{w} + \dot{C}_x w = r \alpha_x + \Phi_x w \qquad (30)$$

Prin adunarea celor n ecuaţii componente ale ecuaţiei vectoriale (30), se obţine:

$$C_x \sum_{i=1}^{n} w_i + \dot{C}_x \sum_{i=1}^{n} w_i = \left(r \alpha_x 1\right) + \Phi_x \sum_{i=1}^{n} w_i \qquad (31)$$

În ecuaţia (31), **1** este un vector coloană avînd componentele egale cu unitatea. Produsul matricial $r \alpha_x \cdot 1$ din ecuaţia (31) este egal cu viteza netă de creştere a masei totale de biomasă uscată, r_x. După efectuarea calculelor algebrice elementare, ecuaţia (31) poate fi rescrisă:

$$\dot{C}_x = r_x + \Phi_x \qquad (32)$$

Prin substituţia ecuaţiei (31) în ecuaţia (30), se obţine următoarea ecuaţie, care descrie dinamica vectorului concentraţiilor intrinseci:

$$\dot{w} = \left(r \alpha_x - w r_x\right) / C_x \qquad (33)$$

Ecuaţiile (26), (32) şi (33), împreună cu totalitatea ecuaţiilor constitutive pentru vitezele de reacţie, r, ca şi pentru, Φ_x şi Φ_y, formează modelul structurat continuu, în care componentele biotice sînt exprimate funcţie de mărimi intensive [25].

Notaţii:

B - coeficient de distribuţie interfazică de echilibru;
D_0 - coeficientul de difuzie al solutului, corespunzător diluţiei infinite, cm^2/s;
E - energie potenţială adimensională
concentraţia enzimei, $kmol/m^3$;
k_{+n} - constanta de viteză a reacţiei directe n;
k_{-n} - constanta de viteză a reacţiei inverse n;
R - rezistenţa la transferul de masă, s/cm;
S - concentraţia de substrat, $kmol/m^3$;
V - viteza reacţiei enzimatice, $kmol/m^3 s$;
β - parametru de interacţie a solutului;
μ - viteza specifică de creştere a populaţiilor celulare, kg/ms;
Φ - fracţia volumică a solutului;
λ - coeficient al concentraţiei în expansiunea difuzivă

Indici inferiori

1 - faza 1;
2 - faza 2;
f - conform teoriei stratului stagnant;
G - faza gaz;
i - interfacial;
inhibiţie;
L - lichid

Bibliografie

1. MIHAIL, R., MUNTEAN, O. şi LAVRIC, V., Ingineria Proceselor Biochimice, Litografie IPB, 1988.
2. BIRD, R., B., STEWART, W. E. şi LIGHTFOOT, R. N., Transport phenomena, John Wiley & sons, New York, 1960.
3. LARSON, R. S. şi LAM , D. K., Ind. Eng. Chem. Fundam., **25**, 1986, p. 148
4. BRENNER, H. şi LEAL, L. G., AICHE J., **24**. 1978, p. 246
5. LEHNINGER, A. L., Biochimie. I., Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987.
6. MICHAELIS, L. şi MENTEN, M. L., Biochem. Z., **49**, 1913, p. 333
7. BOTTS, J. şi MORALES, M., Trans. Faraday Soc., **49**, 1953, p. 697
8. DOELLE, H. W., Basic Metabolic Processes, in Biotechnology. I. Microbial Fundamentals, (Rehm, H. -J., Reed, G., Ed.), Verlag-chemie, Weinheim, 1981.
9. FIECHTER, A., Batch and Continuos Culture of Microbial, Plant and animal cells, in Biotechnology, Vol I. Mocrobial Fundamentals, (Rehm, H. -J., Reed, G., Ed.), Verlag-chemie, Weinheim, 1981.
10. MOSER, A., Acta Biotechnol., 3 nr. 3, 1983, p. 195
11. MONOD, J., Ann. Rev. Microbiol., **3**, 1949, p. 371
12. HOLZBERG, I., FINN, R. K. şi STEINBRAUS, K. H., Biotechnol. Bioenh., **9**, 1967, p. 413
13. AIBA, S., SHODA, M. şi NAGATAMI, M., Biotechnol. Bioeng., **10**, 1968, p. 845
14. BAZUA, C. D. şi WILKE, C. R., Biotechnol. Bioeng. Symp., **7**, 1979, p. 105
15. LEVENSPIEL, O., Biotechnol. Bioeng., **22**, 1980, p. 1671
16. LUONG, J. H. T., Biotechnol. Bioeng., **27**, 1985, p. 280
17. TESSIER, G., Rev. Sci. Paris, **80**, 1942, p. 209
18. MOSER, H., Carnegie Inst. Publication no. 614 (Washington, DC) 1958.
19. POWELL, E. O., Microbial Physiology and Continuous Culture, (Powell, E. O. Evans, C. G. T., Strange, R. E., Tempest, D. W., Ed.)_, 3rd Inst. Symp., (HMSO, London), **34**, Mc Graw-Hill, New York, 1967.
20. MUELLER, J. E., BOYLE, W. C. şi LIGHTFOOT, E. N., Proc. 21st Ind. Waste Conf., Purdue University, Eng. Ext. Series no. 121, part 2, 1966, p. 964
21. CONTOIS, D. E., J. Gen. Microbiol., **21**, 1959, p. 40
22. ATKINSON, B., BUSH, A. W., SWILLEY, E. L. şi WILLIAMS, D. A., Trans. Inst. Chem. Engrs., **45**, 1967, p. 257
23. LA MOTTA, E. J., Biotechnol. Bioengng., **18**, 1967, p. 1029
24. KORNEGAY, B. H. şi ANDREWS, J. F., J. Water Pollution Control Federation, **40**, 1968, p. 460
25. HARDER, A. şi ROELS, J. A., Adv. Biochem. Eng., **21**, 1981, p. 55

Intrat în redacţie: 28.VI.1991

CORNELIA PANAITESCU

Cercetarea carbopetrografică aplicată în industria cocsochimică*

C.Z.: 662.749.2

The reported subject is included in the permanently existing tendencies, for extending and optimisation of ways and methods to improve metallurgical coke quality. There are presented the theoretical and practical bases of the application, with remarkable results, of petrographic analysis along all stages of preparation and industrial achievement of coke manufacturing thermochemical process and, at the same time, to estimate its utilisation quality. The necessity and possibility of petrographic determinations introduction in the current of Romanian coking plants laboratories is demonstrated.

Тематика работы в отношении актуального направления увеличения и оптимизации способов улучшения качества металлургического кокса. Теоретическая и практическая основа применения с лучшими результатами нефтеграфического анализа по всем этапам приготоаления и промышленного осуществления термохимического процесса получения кокса и одновременно для оценивания его употребительских качеств. Показывают необходимость и возможность внедрения нефтеграфических определений в актуальной практике лабораторий коксохимических заводов нашей страны

Bazată pe rezultatele a numeroase cercetări efectuate în ţară şi în străinătate, lucrarea constituie o succintă prezentare a informaţiilor acumulate pentru susţinerea teoretică şi practică a necesităţii efectuării determinărilor petrografice în cadrul laboratoarelor uzinelor cocsochimice din ţara noastră. Scopul îl formează realizarea în condiţii optime a diferitelor aspecte tehnice şi tehnologice privind, în primul rînd, procesul de fabricare a cocsului în ansamblu şi, apoi, comportarea acestuia la utilizarea lui în furnal. De asemenea, se urmăreşte aducerea bazei ştiinţifice a determinărilor analitice din laboratoarele cocseriilor existente în ţară la nivelul existent în ţările puternic industrializate, pentru înlesnirea schimburilor economice, cu aprecierea corectă a calităţii cărbunilor de import. De aceea informaţiile obţinute prin determinările clasice, chimico-tehnologice, vor fi discutate doar corelativ.

Valoarea analizelor carbopetrografice

Baza teoretică a utilităţii efectuării analizelor petrografice, care reprezintă elementul complementar al caracterizării cărbunilor, şarjelor şi cocsului, prin indicii clasici [1], o constituie existenţa, verificată, a unei suite de relaţii de condiţionare directă între:

1) rangul şi compoziţia petrografică a componenţilor cărbunoşi şi caracteristicile chimico-tehnice şi tehnologice ale şarjei;

2) caracteristicile şarjei şi structura cocsului;

3) structura cocsului şi proprietăţile lui fizico-chimice şi mecanice, care-i conferă calitatea de utilizare.

Primele două relaţii de dependenţă s-au conturat pe baza analizelor corespunzătoare şi a observaţiilor de comportare şi interacţiune a componenţilor petrografici în procesul pirogenetic, la cocsificarea granulară şi în bucăţi şi la experimentările în fază pilot [2, 3, 5, 6]. A treia relaţie a fost verificată prin corelarea microstructurii cocsului şi a proprietăţilor lui fizico-chimice şi mecanice, determinate înainte şi după trecerea cocsului prin furnal [7, 8].

Direcţii de utilizare a determinărilor petrografice

Introducerea, cu rezultate remarcabile, a determinărilor petrografice s-a dovedit utilă în toate fazele de pregătire şi realizare a procesului tehnologic de fabricare a cocsului, inclusiv în obţinerea de date pentru prestabilirea rezistenţei acestuia, ceea ce noi numim

*) Lucrarea a fost prezentată la "Simpozionul naţional de chimia cărbunilor şi produse cărbunoase", Galaţi, 16-18 Septembrie 1991

Conf. dr. ing. CORNELIA PANAITESCU, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

"antecalculul rezistenţei cocsului din datele analizelor petrografice" [4, 6].

În ordinea succesiunii operaţiunilor practice din fluxul pregătirii şarjei şi cocsificării ei, informaţiile obţinute se referă la următoarele aspecte:

1 - stabilirea corectă a rangului şi compoziţiei petrografice a diferiţilor cărbuni, care vor deveni componenţi ai şarjei de cocsificare, şi, totodată, identificarea prezenţei amestecurilor în cărbunii necunoscuţi, de import [10, 11, 12, 14];

2 - alcătuirea judicioasă a reţelelor de şarje complexe în variatele condiţii de apro izionare cu cărbuni [14];

3 - realizarea granulometriei optime a şarjei [9];

4 - dozarea corespunzătoare a componenţilor şarjei, conform reţetei prestabilite;

5 - caracterizarea completă a şarjei prin determinarea compoziţiei petrografice, a tipurilor şi conţinuturilor de componenţi reactivi şi inerţi şi a raporturilor între aceştia [15];

6 - aprecierea calităţii cocsului prin antecalculul rezistenţei lui mecanice [3, 4, 6];

7 - determinarea microscopică a compoziţiei structurale a cocsului, cu referire la substanţa de cocs şi porozitate [11];

8 - aprecierea comportării cocsului în furnal [7, 8, 13, 15].

Deşi observaţiile şi respectiv concluziile, care au servit la stabilirea acestor direcţii de aplicare practică, cu bune rezultate, a cercetării petrografice, corespund unor serii de studii şi experimentări multiple (vezi bibliografia), se va exemplifica, în continuare, cu cîte unul sau două rezultate obţinute şi verificate în special prin lucrările efectuate de autoare.

Rezultate şi discuţii

1. Determinarea reflectanţei vitrinitului este metoda optimă pentru stabilirea corectă a rangului, indicele obţinut - % RmVi - fiind independent de compoziţia petrografică, care poate influenţa în plus sau minus valoarea materiilor volatile, (fig. 1 şi 3). Ea serveşte, de asemenea, pentru trasarea reflectogramelor componenţilor şarjei. Această redare grafică a distribuţiei reflectanţei vitrinitului în diverşii cărbuni de şarjă arată prezenţa de cărbuni individuali, la care compoziţia chimico-tehnică şi comportarea tehnologică reflectă caracteristicile reale ale acestora şi totodată relevă existenţa unor amestecuri, formă sub care se primesc frecvent cărbunii din import. Amestecurile respective trebuie neapărat cunoscute compoziţional, deoarece procentul de materii volatile, ca medie aritmetică a valorilor pentru volatilele componenţilor, este deseori nereprezentativ, atît pentru rangul cît şi pentru comportarea lor tehnologică.

Cea mai bună exemplificare a valorii aplicării în practică a trasării reflectogramelor o reprezintă imaginea clasică dată de Mackowsky, în care cinci tipuri de cărbuni de şarjă, cu aproximativ acelaşi procent de materii volatile, caracteristic unei huile de cocs, V^{mc} = 24-25%, au comportare tehnologică diferită, (fig. 2) [2].

Date recente, asupra componenţilor unor şarje de la UCC-Călăraşi, arată şi aspectul invers, în care, de exemplu, două probe de cărbuni SUA, de astă dată cu procente de materii volatile diferite, prezintă comportare tehnologică asemănătoare, iar huilele RPP_{35} au indicii de umflare (SI) doar 5-5 1/2, (tabelul 1).

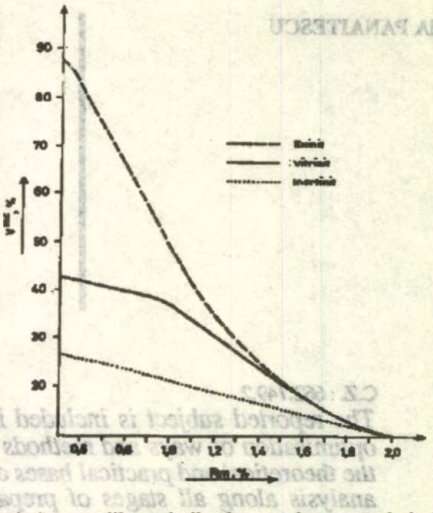


Fig. 1. Variaţia materiilor volatile ale grupelor macerale în funcţie de rang

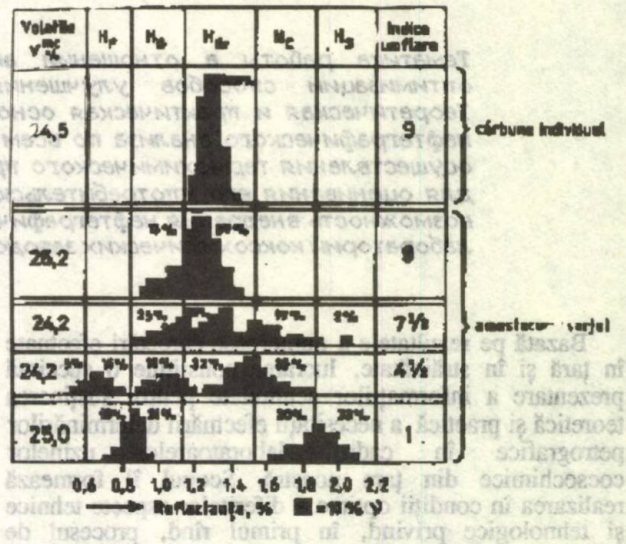


Fig. 2. Relaţia între caracteristicile de aglutinare (SI) ale unor cărbuni de şarjă şi parametrii de rang - V^{mc} şi RmVi - explicată cu ajutorul reflectogramelor [2]

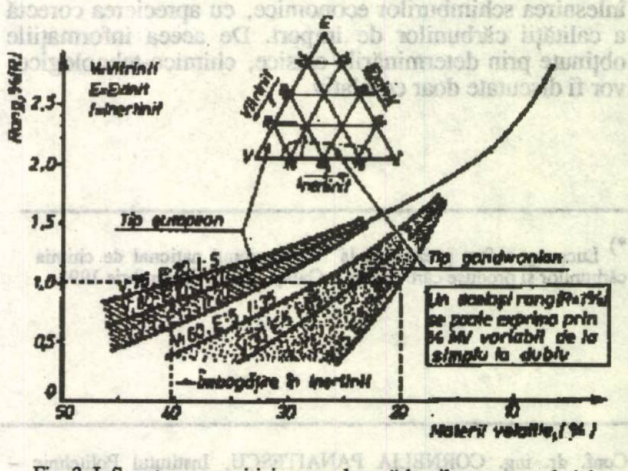


Fig. 3. Influenţa compoziţiei macerale a cărbunilor asupra relaţiei: reflectanţă - materii volatile. V = vitrinit; E = exinit; I = inertinit

În primul caz explicaţia este dată de faptul că probele 1 şi 2 reprezintă amestecuri de mai mulţi cărbuni (% ridicat de H_C degresantă în SUA_{BC}), iar în proba 3 intervine şi procentul ridicat de inertinit, aflat la determinarea compoziţiei petrografice. Influenţa compoziţiei macerale a cărbunelui asupra relaţiei reflectanţă-materii volatile, este redată în figura 3 [15].

Stabilirea corectă a rangului şi determinare a compoziţiei petrografice a cărbunilor de şarjă este, de asemenea, foarte necesară, avînd în vedere relaţia strînsă între aceste caracteristici şi structura cocsului. Matricea substanţei de cocs, respectiv cocsul de vitrinit, prezintă aspecte specifice în funcţie de rang, compoziţia petrografică influenţînd şi ea prin modificarea fluidităţii mezofazei şi volumul incluziunilor inerte sau semiinerte. În tabelul 2 se arată aspectele principale ale comportării la carbonizare şi tipul structural de cocs vitrinitic (matrice), obţinut la cocsificarea cărbunilor individuali de rang diferit. Corelaţia cu rangul este redată în tabelul 3.

Odată cu determinarea reflectanţei în scopurile menţionate, se poate aprecia şi gradul de alterare prin stocare, ce produce modificări în comportarea plastică a cărbunilor, în special la huilele de rang scăzut. Determinarea cantitativă a compoziţiei petrografice reflectă atît participarea procentuală a diferiţilor componenţi organici, care se comportă specific la cocsificare, cît şi gradul de impurificare anorganică, cu tipurile minerale respective.

2. Alcătuirea reţetelor şarjelor complexe de cocsificare, cu considerarea valorilor de rang şi compoziţie petrografică ale componenţilor, capătă o bază teoretică prin utilizarea unor indici condiţionaţi genetic şi prin transformările naturale la carbonificare. Aceştia, spre deosebire de indicii de aglutinare şi cocsificare, sînt perfect aditivi, uşurînd aprecierea proporţiilor în care trebuie să fie dozaţi cărbunii respectivi în şarje.

Pentru alcătuirea judicioasă a reţetelor de şarje trebuie cunoscută, pe lîngă influenţa rangului, şi comportarea la pirogenare a componenţilor petrografici, microlitotipi şi macerali, cu interacţiunile lor în intervalul termic al fazei plastice a huilelor cocsificabile. Se stabileşte astfel dependenţa structurii cocsului de valorile acestor factori, care duce la o anumită structură a cocsului.

După elementele constitutive, noţiunea de "structura cocsului" poate fi redată conform următoarei scheme:

STRUCTURA COCS
- Substanţă de cocs
  - matrice cocs cu anumit tip optic structural (textură optică)
  - incluziuni inerte sau semiinerte de natură organică sau minerală şi granulaţie diferită
- Porozitate totală
  - macro şi micropori variabili ca număr formă şi dimensiuni
  - sistem interpori
  - macro şi microfisuri

Vitrinitul şi exinitul, componenţii cei mai reactivi în proces, produc matricea susbstanţei de cocs, izotropică sau anizotropică în funcţie de rang. Tipul şi mărimea unităţilor anizotropice depind de fluiditatea, respectiv viscozitatea mezofazei. Dimensiunile şi forma porilor, cît şi sistemul interpori, sînt determinate, de asemenea, de rang şi de compoziţia petrografică, care influenţează caracteristicile fazei plastice.

În figura 4 este redat aspectul de formare a porilor la cocsificarea granulară, pentru vitrinitul pur, carbargilit şi vitrinertit. În condiţiile cocsificării amestecurilor de cărbuni, diferiţii componenţi petrografici, sub formă de microlitotipi, grupe macerale şi macerali, reacţionează între ei, păstrîndu-şi însă o anumită individualitate în modul de comportare la pirogenare. Acest fapt a dus la apariţia caracteristicii de "compatibilitate", de grad diferit, a componenţilor în proces, care se reflectă în gradul de legare structurală. În figura 5 este redată schema proceselor fizico-chimice, care au loc la cocsificarea unei şarje complexe, unde se pot observa atît interdependenţele de reacţie, cît şi păstrarea particularităţilor de comportare, în procesul termochimic, a diferiţilor componenţi. În publicaţii anterioare sînt redate aspectele optice specifice cocsului obţinut din huile de rang diferit şi amestecuri de şarjă, cercetarea efectuîndu-se în lumină polarizată şi cu nicoli parţial încrucişaţi [11, 15].

Cunoscînd bine aceste aspecte de comportare a constituenţilor reactivi, semireactivi şi inerţi, încadraţi prin convenţie internaţională, în cele două grupe:

$$\text{Reactivi} = Vi + E + 1/3\,Sf$$
$$\text{Inerţi} = F + 2/3\,Sf + MM$$

unde
- Vi = vitrinit
- E = exinit
- Sf = semifuzinit
- F = fuzinit
- MM = material mineral

orice tehnolog cocsar poate alcătui corect o reţetă de şarjă complexă, corespunzător calităţii dorite pentru cocsul produs şi disponibilului de cărbune în depozit.

3. Granulometria şarjei, despre care se ştie că trebuie să aibă o valoare optimă, în funcţie de tipul şi rangul componenţilor şarjei şi cu o limită maximă pentru fracţiunea fină, se realizează printr-o măcinare menajată, diferenţiată, şi selectivă petrografic. Ea poate fi, de asemenea, determinată cu ajutorul microscopiei optice [9]. Totodată se evidenţiază eficienţa tehnologică a măcinării, respectiv repartizarea diferiţilor constituenţi petrografici pe clase granulometrice. Aceasta se corelează cu caracteristicile şi cantitatea fazei plastice în sensul următor:

- este necesară înglobarea cît mai bună a inerţilor şi chiar a semireactivilor în masa plastifiată, dar aceştia nu trebuie măcinaţi prea avansat, dacă nu este vorba de granule foarte poroase (semicocs, cocs de fluidizare sau inertinit foarte structurat), căci mărimea suprafeţei de umectare duce la creşterea necesarului de fază plastică pentru realizarea coeziunii granulare în structura cocsului. Aceasta are loc prin efectul maxim de întrepătrundere a fazelor în stadiul plastic;

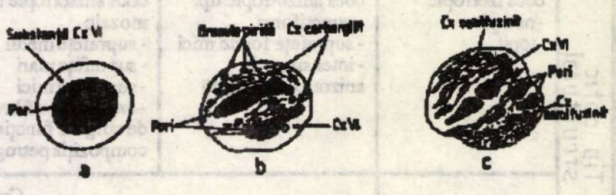


Fig. 4. Comportarea substanţei cărbunoase la carbonizare. Formarea porilor în: a) vitrinit pur; b) carbargilit; c) vitrinertit

Tabelul 1

RELAŢIA ÎNTRE CARACTERISTICILE TEHNOLOGICE ŞI MATERIILE VOLATILE ALE UNOR CĂRBUNI DE IMPORT, PENTRU ŞARJA DE COCSIFICARE

Caracteristici / Cărbuni	%, V^{mc}	Caracteristicile tehnologice	
		aglutinare – SI	cocsificare – GK
1. SUA_{VI}	30,3	4 – 4 1/2	G_2
2. SUA_{BC}	23,7	4	G_2
3. RPP_{35}	27,2	5 – 5 1/2	G_3

Tabelul 2

CARACTERISTICILE PRINCIPALE DE RANG ŞI COMPORTARE LA CARBONIZARE ALE CĂRBUNILOR UTILIZAŢI LA COCSIFICARE

Cărbune	Rang, % RmVi	Comportare la carbonizare Tip structural de cocs vitrinitic
PLDL	0,60	- degazare fără fază plastică; cocs izotropic netopit, pori mulţi, mărunţi şi foarte mari, cu pereţi subţiri, fisuraţi
LUB	0,72	- degazare cu topire şi început slab de orientare în faza plastică; substanţă de cocs izotropică, pori mici şi mari, pereţi subţiri şi medii, cu punctuaţie specifică, slab vizibilă
Anina	1,10	- degazare cu topire în faza plastică puţin fluidă, cu orientarea mezofazei; cocs anizotropic tip punctiform şi pe suprafeţe foarte mici; intensitate de anizotropic scăzută; porozitate medie
RPP	1,20	- degazare cu topire în faza plastică, foarte fluidă şi orientare a mezofazei; cocs anizotropic tip mozaic pe suprafeţe mici şi medii + aspecte de curgere; topire şi legare structurală foarte bune; porozitate de dimensiuni mari şi medii
Aus	1,35	- degazare cu topire în faza plastică şi orientare a mezofazei; cocs anizotropic tip mozaic pe suprafeţe mici şi medii; porozitate medie şi mică
K	1,45	- degazare cu topire în faza plastică şi orientarea mezofazei; cocs anizotropic, tip punctiform şi pe suprafeţe mici; intensitate de anizotropie ridicată; porozitate medie

Tabelul 3

ASPECTE DE VARIAŢIE ALE STRUCTURII OPTICE A COCSULUI DE VITRINIT ÎN FUNCŢIE DE RANG

	Rang					Observaţii
	1	2	3	4	5	
Rang	$H_P - H_G$	$H_G - H_{Gr}$	H_{Gr}	H_C	H_C degres.	Condiţii de valabilitate pentru cărbune
	$V_{Vi} > 36\%$ % RmVi $\leq 0,8$	V_{Vi} : 29 – 33 % % RmVi : 1 – 1,2	V_{Vi} : 25 – 28 % % RmVi : 1,2 – 1,4	V_{Vi} : 20 – 24 % % RmVi : 1,4 – 1,55	V_{Vi} : 18 – 20 % % RmVi : 1,55 – 1,6	$V_{Vi} \cong V^{mc}$ $A^{anh}_{cărb} \cong 8\%$
Tip optic structural	cocs izotropic - netopit - topit	cocs anizotropic tip: - punctiform - suprafeţe foarte mici - intensitate de anizotropie scăzută	cocs anizotropic tip: mozaic - suprafeţe medii - suprafeţe mari - suprafeţe mici - anizotropie fibroasă şi de curgere funcţie de compoziţia petrografică	cocs anizotropic tip : mozaic - suprafeţe mici - suprafeţe medii - suprafeţe mari - rare aspecte de curgere	cocs anizotropic tip: mozaic - punctiform şi - suprafeţe mici - suprafeţe mari în granule netopite - intensitate de anizotropie ridicată	alura de încălzire: = 1°C / min
		Creşte intensitatea de anizotropie				

H_P = huile flambate; H_G = huile de gaz; H_{Gr} = huile grase; H_C = huile de cocs; H_C degres = huile de cocs degresante.

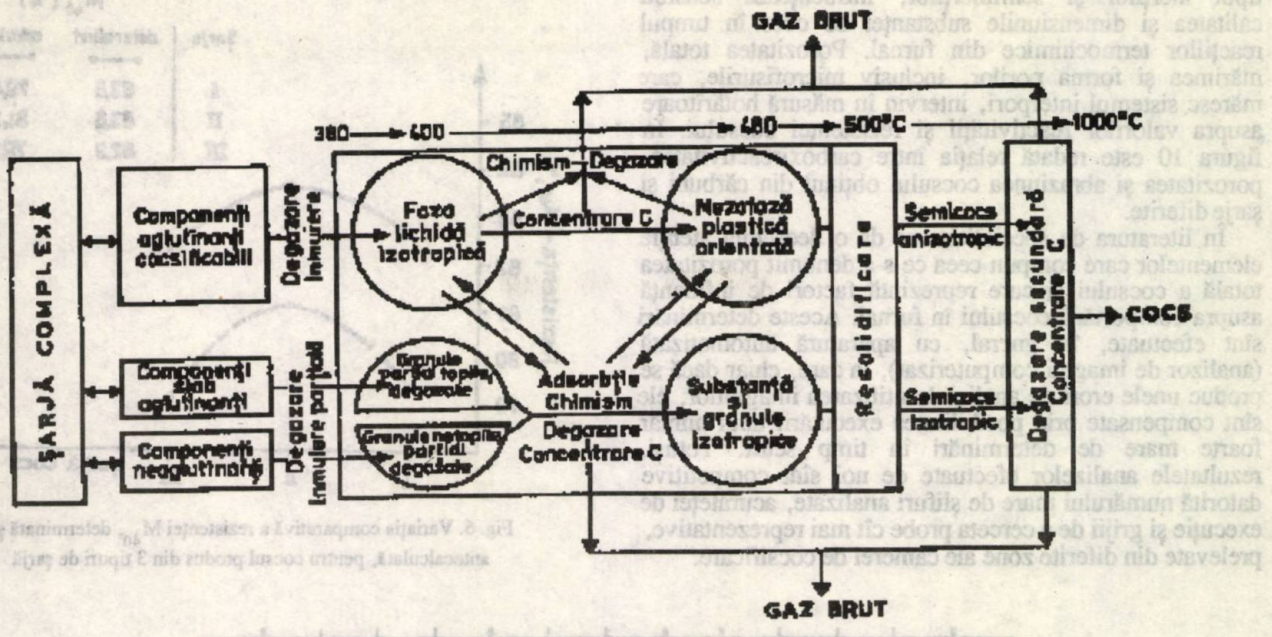


Fig. 5. Schema proceselor fizico-chimice care au loc la cocsificarea unei şarje complexe

- pentru huilele de rang inferior, huile de gaz tip LUB, mărunţirea prea avansată micşorează, de asemenea, dilatarea, aspect observat la determinarea indicilor de cocsificare Audibert-Arnu, în laborator; aceasta este o scădere nereală a dilatării, prin micşorarea volumului de substanţă pe granulă, care reduce puterea de întrepătrundere granulară în faza plastică.

4. Controlul dozării componenţilor şarjei, conform reţetei prestabilite, se poate efectua atît pe baza trasării reflectogramelor (fig. 2), cît şi din compararea valorilor compoziţiei petrografice cantitative a şarjei cu acelea ale componenţilor, în proporţiile corespunzătoare reţetei respective.

5. Odată obţinută şarja, printr-o amestecare bună, care duce la omogenizarea repartiţiei granulelor cărbunoase, de rang şi compoziţie petrografică diferite, este avantajoasă determinarea compoziţiei petrografice, în special după microlitotipi, care prefigurează interacţiunea reciprocă a diferiţilor componenţi în amestec (trimaceritul cu predominanţa vitrinitului ar reprezenta microlitotipul optim). Aceasta se explică prin favorizarea uniformizării reacţiilor termo-chimice şi deci a dezvoltării omogene a mezoazei, care duce la obţinerea unui cocs omogen structurat. Deoarece este cunoscut faptul că prezenţa unui anumit procent de inerţi, uniform repartizat în masa reactivilor (factor R/I optim), favorizează obţinerea unei rezistenţe optime a cocsului, determinările microscopice ale compoziţiei structurale a şarjei oferă posibilitatea stabilirii raportului corespunzător între aceştia.

6. Utilizarea rezultatelor analizelor carbopetrografice la antecalculul rezistenţei cocsului, reprezintă un alt aspect interesant al valorificării cercetărilor petrografice în practica industrială. Dezvoltate în special în deceniul 1970-1980, în majoritatea ţărilor cu industrie metalurgică şi cocsochimică puternică, majoritatea metodelor s-au bazat pe cei doi parametri principali de caracterizare a calităţii cărbunilor: rangul şi compoziţia petrografică. Ele s-au referit la şarjele încărcate în vrac şi, după elementele considerate în calcul, pot fi grupate în două categorii principale: 1) metode de calcul direct din datele analizelor petrografice, în condiţii tehnologice de pregătire şi cocsificare constante şi 2) metode care, pe lîngă caracteristicile petrografice, includ în calculele matematice şi parametrii tehnologici de pregătire şi cocsificare. Dintre cele mai reprezentative se menţionează metodele: Ammosov, Eremim (1957) - URSS; Schapiro, Gray, Eussner (1961) - SUA; Brown, Taylor, Cook (1964) - Australia; Mackowsky, Simonis (1969) - RFG; NSC (1975) - Japonia. Date de calcul şi rezultate obţinute prin aceste metode sînt redate în alte lucrări [15].

Rezultatele recente, obţinute la cercetarea din anul 1991 pentru şarje cu cărbuni de la UCC-Călăraşi*), confirmă pe cele anterioare arătînd că, prin utilizarea metodei americane, completată de noi prin introducerea în sistemul de calcul şi a valorilor pentru semiinerţi, se obţin rezultate comparabile faţă de rezistenţele determinate industrial, (fig. 6). Se menţionea ă că în ţări ca: America, Japonia, Australia, au devenit curente relaţiile, sub formă de tabele şi diagrame, între indicii petrografici ai cărbunilor de şarjă şi rezistenţa mecanică a cocsului, pentru a se putea stabili cu uşurinţă diferitele reţete, care să conducă la obţinerea cocsurilor de calitatea dorită, (fig. 7, 8, 9).

7. Fiind confirmată relaţia dintre structura cocsului şi proprietăţile lui fizico-chimice şi mecanice, determinarea petrografică a compoziţiei structurale a acestuia a devenit o necesitate clară pentru obţinerea informaţiilor asupra calităţii lui de utilizare. Astfel de determinări, asupra cărora s-au dat, în literatura de specialitate, multe informaţii [11, 14, 15], nu au fost încă standardizate internaţional. La noi se efectuează aceste analize conform sistematizării din tabelul 4. Atît tipul optic al matricei cocsului, izotropic sau anizotropic, cît şi cantitatea şi

*) Isaia D. - Lucrare de diplomă - 1991, I.P.B. Fac. Chimie Industrială

tipul inerților și semiinerților, influențează sensibil calitatea și dimensiunile substanței de cocs în timpul reacțiilor termochimice din furnal. Porozitatea totală, mărimea și forma porilor, inclusiv microfisurile, care măresc sistemul interpori, intervin în măsură hotărîtoare asupra valorilor reactivității și rezistenței cocsului. În figura 10 este redată relația între carboxireactivitatea, porozitatea și abraziunea cocsului obținut din cărbuni și șarje diferite.

În literatura de specialitate se dă o deosebită atenție elementelor care compun ceea ce s-a denumit porozitatea totală a cocsului și care reprezintă factori de influență asupra comportării cocsului în furnal. Aceste determinări sînt efectuate, în gneral, cu aparatură automatizată (analizor de imagini computerizat), la care, chiar dacă se produc unele erori de analiză la utilizarea imaginilor, ele sînt compensate prin posibilitatea executării unui număr foarte mare de determinări în timp scurt. Totuși, rezultatele analizelor efectuate de noi sînt competitive datorită numărului mare de șlifuri analizate, acurateței de execuție și grijii de a cerceta probe cît mai reprezentative, prelevate din diferite zone ale camerei de cocsificare.

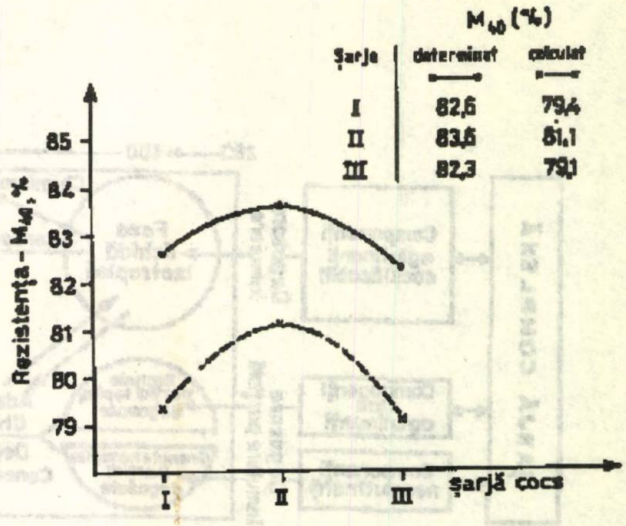


Fig. 6. Variația comparativă a rezistenței M_{40}, determinată și antecalculată, pentru cocsul produs din 3 tipuri de șarjă

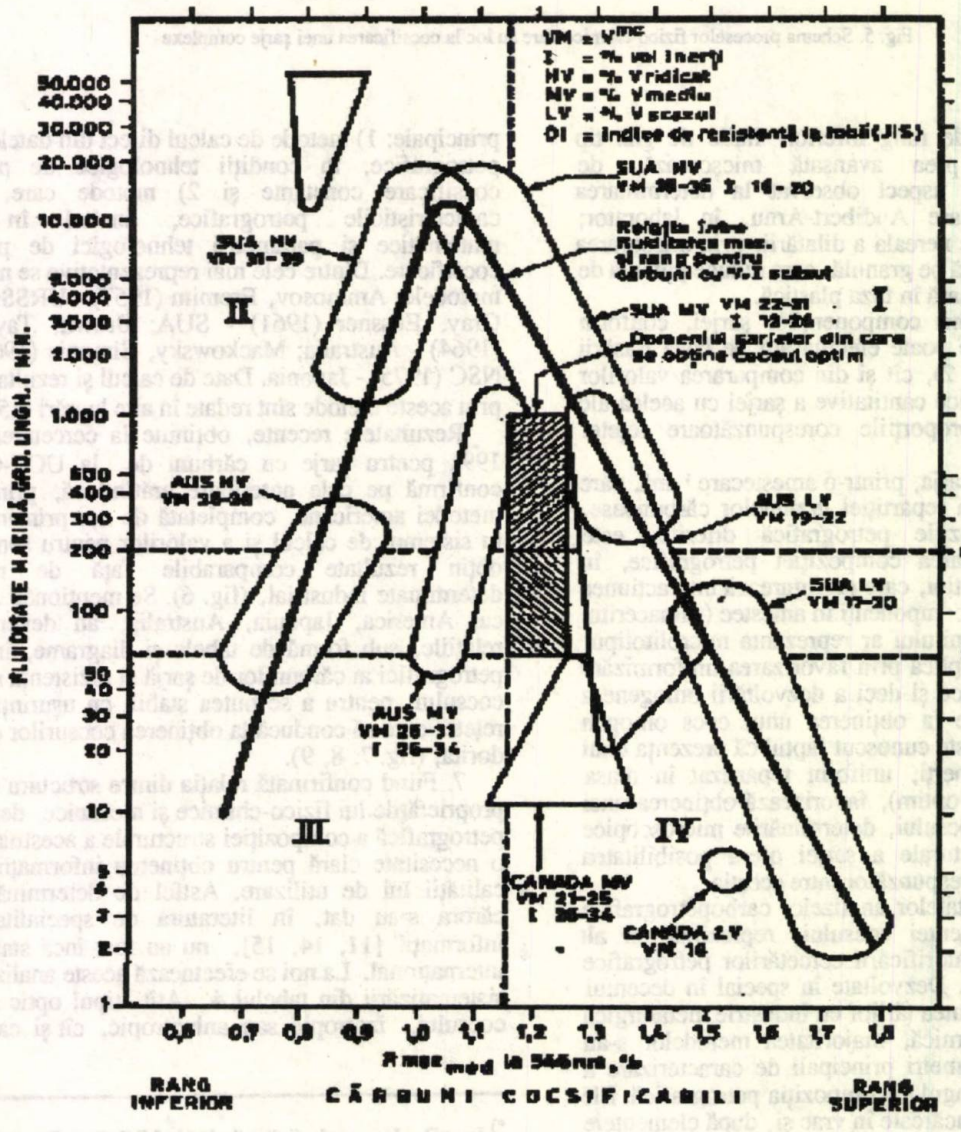


Fig. 7. Relațiile între caracteristicile petrografice și chimico-tehnologice ale șarjelor și rezistențele mecanice ale cocsurilor obținute din acestea [15]

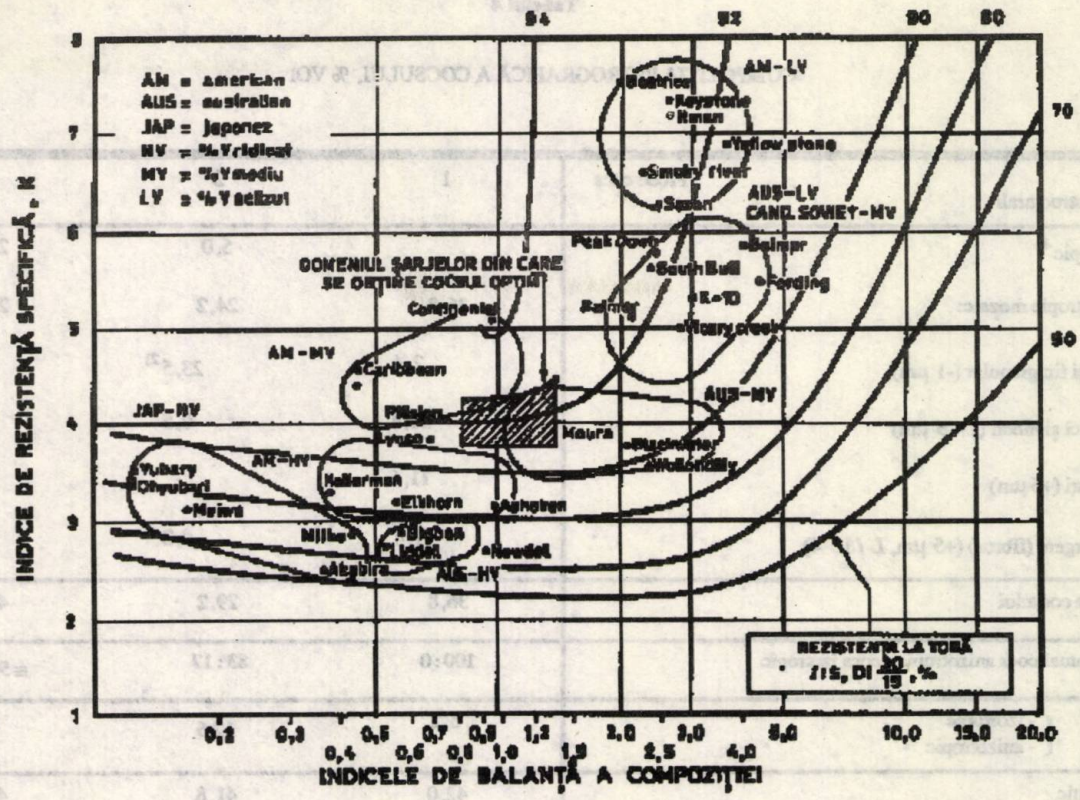


Fig. 8. Relaţia între indicele de balanţă a compoziţiei şarjei (IBC), indicele de rezistenţă specifică şi rezistenţa mecanică determinată a cocsului (JIS, DI $\frac{30}{15}$, %) [15]

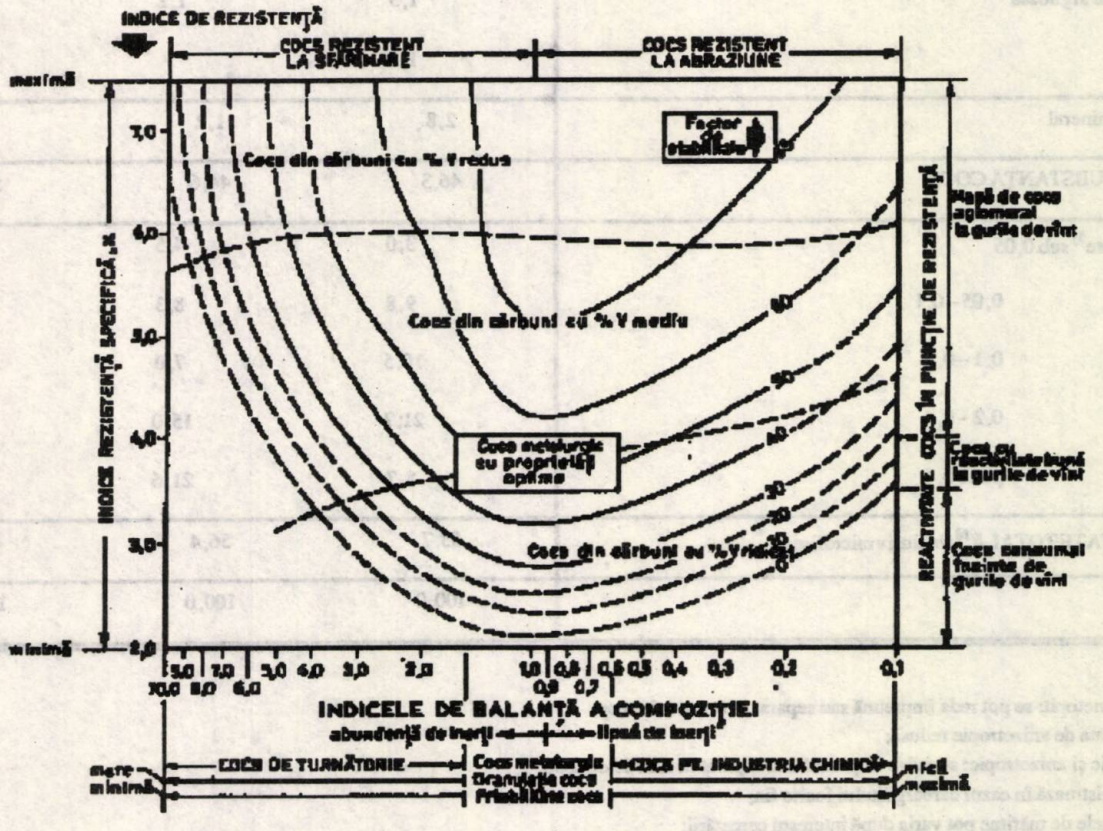


Fig. 9. Variaţia calităţii cocsului din diferite tipuri de huile [15]

Tabelul 4

COMPOZIŢIA PETROGRAFICĂ A COCSULUI, % VOl.

Componenţi structurali \ Probe cocs	1	2	3
1. Cocs izotropic [1]	5,0		21,8
2. Cocs anizotropic mozaic:	36,8	24,2	21,4
- punctiform şi fin granular (-1 μm)	2,4	23,5 [2]	15,8
- suprafeţe mici şi medii (1 – 5 μm)	21,4	0,5	3,2
- suprafeţe mari (+5 μm)	11,6	-	1,3
- aspect de curgere (fibros) (+5 μm, $L/l > 4$)	1,4	0,2	1,1
Total matricea cocsului	36,8	29,2	43,2
Raport procentual cocs anizotropic : cocs izotropic	100 : 0	83 : 17	≅ 50 : 50
3. Inertinit [3] { - izotropic	5,2	12,6	5,0
3. Inertinit [3] { - anizotropic			
Material organic	42,0	41,8	48,2
4. Cocs de carbargilit [4]	1,5	1,6	4,1
5. Minerale argiloase	1,5	1,2	3,1
6. Pirita	1,3		0,9
Material mineral	2,8	1,2	4,0
TOTAL SUBSTANŢĂ COCS	46,3	44,6	56,3
7. Porozitate [5] sub 0,05	3,0	4,5	8,5
(mm) 0,05 – 0,1	9,8	8,3	10,2
0,1 – 0,2	10,5	7,0	5,3
0,2 – 0,4	21,7	15,0	9,0
peste 0,4	8,7	21,6	10,4
POROZITATE TOTALĂ [6] (inclusiv microfisuri)	53,7	56,4	43,7
TOTAL	100,0	100,0	100,0

1) topit şi netopit: se pot reda împreună sau separat în funcţie de scop;
2) intensitate de anizotropie redusă;
3) izotropic şi anizotropic: se redau împreună sau separat în funcţie de scop;
4) se înregistrează în cazul carbargilitului foarte fin;
5) intervalele de mărime pot varia după interesul cercetării;
6) microfisurile se pot reda separat.

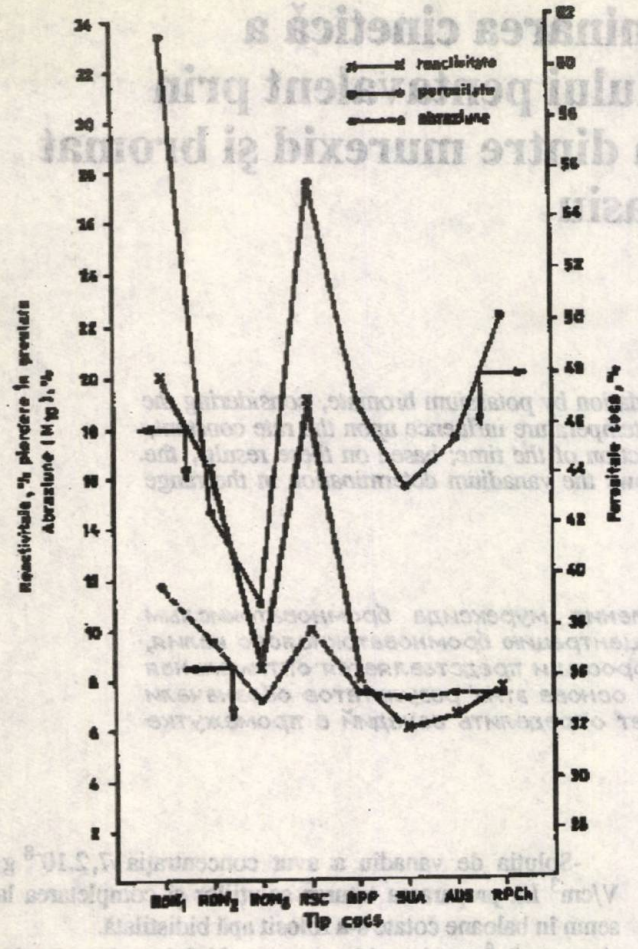


Fig. 10. Variaţia carboxireactivităţii cocsului în funcţie de rezistenţă (abraziune) şi porozitate

8. Aprecierea comportării cocsului în furnal se face prin cercetarea, cu microscopul optic şi electronic, a probelor prelevate cu ajutorul sondelor, pe la gurile de vînt, sau a bucăţilor de cocs căzute în creuzet la oprirea furnalului. În laborator s-au cercetat astfel de probe şi, de asemenea, bucăţi de cocs înainte şi după tratamentul termochimic cu bioxid de carbon, în condiţiile determinării carboxireactivităţii, şi s-au stabilit modificările structurale ale substanţei de cocs. S-a putut astfel urmări dezvoltarea proceselor de gazeificare în diferite etape ale transformărilor termochimice ale materialului organic şi a celui mineral. S-a evidenţiat comportarea diferită a matricei izotropice, mai reactivă faţă de aceea anizotropică şi influenţa porozităţii, după tipul şi mărimea ei; s-a precizat rolul sistemului interpori în favorizarea dezvoltării reacţiilor de gazeificare prin difuziune. De asemenea, s-a diferenţiat comportarea inertinitului organic, după structură şi grad de transformare la cocsificare, relevîndu-se participarea semireactivă a unui anumit tip de semifuzinit.

Concluzii

Pe baza rezultatelor obţinute, privind valoarea introducerii analizelor carbopetrografice în practica uzinelor cocso-chimice din ţara noastră, se poate afirma cu certitudine că este necesar ca laboratoarele de analize chimico-structurale să fie utilate corespunzător pentru a permite efectuarea determinărilor esenţiale semnalate în lucrare.

Completarea şi corelarea datelor analitice clasice, chimico-tehnologice, cu cele petrografice, asigură atît realizarea în condiţii optime a procesului de cocsificare, cît şi alternativa schimbării rapide a componenţilor reţetei de şarjă, în cazuri conjuncturale speciale, pentru producerea cocsului de calitatea dorită.

Bibliografie

1. BLUM, I. şi ŞTEFĂNESCU, L., Tehnologia combustibililor solizi - Cocsificarea cărbunilor - Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1970.
2. MACKOWSKY, M. Th., Methods and tools of examination - Coke microscopy - The application of coal petrography in technical processes - în: Stach ş.a. - Stach's Textbook of Coal Petrology - Ed. II, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1975.
3. x x x Lucrări periodice ale Comitetului de aplicaţii industriale ale ICCP, privind antecalculul rezistenţei cocsului, 1970-198 .
4. PANAITESCU, C. şi FALK, E., Utilizarea metodelor carbopetrografice pentru antecalculul rezistenţei cocsului metalurgic - Metalurgia, nr. 6, 1974.
5. PANAITESCU, C., Studiul carbopetrografic al unor reţete de cocsificare de la CS-Hunedoara. IPB-CSH nr. 390, 1979.
6. PANAITESCU, C., Stabilirea modificărilor de structură fizico-chimică a componenţilor petrografici din cărbunii naturali în procesele de carbonificare şi carbonizare - Teza de doctorat, IPB, 1980.
7. PANAITESCU, C., Caracteristicile structurale ale cocsului şi corelarea lor cu proprietăţile fizico-chimice determinate, IPB-IMMN Copşa Mică, nr. 45-5-9, 1985.
8. PANAITESCU, C., Caracterizarea structurii cocsurilor de furnal de la CS Reşiţa - IPB-ICEM, nr. 35-6-10, 1986.
9. PANAITESCU, C., Studiul repartiţiei componenţilor petrografici ai cărbunilor la măcinarea în morile cu impact la CS Galaţi şi în morile cu ciocane la CS Hunedoara - IPB-ICEM, nr. 78, 1974.
10. PANAITESCU, C. şi MANU, M., Valoarea indicelui de materii volatile ca parametru de rang al cărbunilor - Metalurgia, 5, 1989.
11. PANAITESCU, C., Cercetarea petrografică a structurii cocsului - Metalurgia, 4, 1988.
12. ALBĂSTROIU, P., PREDEANU, G., DUMITRESCU, C., PANAITESCU, C. şi PENU A., Caracterizarea din punct de vedere petrografic a huilelor slab cocsificabile şi necocsificabile din Valea Jiului Metalurgia, 2, 1987
13. DOBROVICI, D. şi CONSTANTIN, N., Metodă de determinare a carboxireactivităţii cocsului - IPB-ICEM, nr. 35-6-10, 1986.
14. PANAITESCU, C., Tehnologia proceselor pirogene - curs - Facultatea de Chimie Industrială, Bucureşti, 1990-1991, nepublicat.
15. PANAITESCU, C., Petrografia cărbunilor, cocsurilor şi produselor carbonice - Ed. Enciclopedică, Bucureşti, 1991.

Intrat în redacţie: 11.II.1992

DUMITRU COSTACHE

Determinarea cinetică a vanadiului pentavalent prin reacţia dintre murexid şi bromat de potasiu

C.Z. : 546.881

A spectrophotometric study of the murexide oxidation by potassium bromate, considering the medium pH, potassium bromate concentration, temperature influence upon the rate constant, is made and the optimum density is figured function of the time; based on these results, the calibration diagram is figured. This method allows the vanadium determination in the range $0.51 \cdot 10^{-9}$ - $5.12 \cdot 10^{-9}$ *g V/cm*^{3}.

Спектрофотометричесая реакция окисления мурексида бромноватокислым калием, имея в виду влияние среды, концентрацию бромноватокислого калия, влияние температуры на постоянную скорости и представляется оптимальная плотность в зависимости от времени-на основе этих результатов обозначали график эталонирования. Метод позволяет определить ванадий в промежутке $0,51 \cdot 10^{-9} - 5,12 \cdot 10^{-9}$ *г/см*^{3}

Metodele de analiză bazate pe măsurarea vitezei de reacţie şi pe folosirea mărimii ei pentru determinarea concentraţiilor, se cunosc sub denumirea generală de metode cinetice.

Între viteza de reacţie a sistemului chimic studiat şi concentraţia unuia din participanţi la acest sistem există o relaţie de proporţionalitate; pe baza acestei relaţii, după construirea unui grafic de etalonare, se poate determina concentraţia acestui participant, care de regulă are acţiune catalitică.

Vanadiul a fost determinat cinetic în reacţiile de oxidare a unor reactivi organici sau anorganici, în general cu săruri ale metalelor alcaline ale acizilor oxigenaţi ai halogenilor, cunoscute şi sub denumirea de "reacţii de tip Landolt" [1-2] sau cu bromat de potasiu [3-9].

În această lucrare se determină vanadiul pentavalent folosind acţiunea sa catalitică asupra sistemului murexid - bromat de potasiu.

Partea experimentală

Reactivi

Soluţia de murexid, preparată prin dizolvarea reactivului în apă a avut concentraţia 0,0412%.

-Bromatul de potasiu de proveniență Merck a avut concentraţia 5,02%.

-Mediul de reacţie a fost asigurat prin folosirea unei soluţii de acid acetic preparată din acid acetic glacial şi apă (1:1).

-Soluţia de vanadiu a avut concentraţia $7,2.10^{-8}$ g V/cm^3 La prepararea tuturor soluţiilor şi completarea la semn în baloane cotate s-a folosit apă bidistilată.

Aparatură. Întrucît oxidarea murexidului cu bromat de potasiu în mediu de acid acetic conduce la produşi incolori, reacţia a fost urmărită spectrofotometric, folosindu-se spectrofotometrul Puefrich Zeiss Jena orizontal, la lungimea de undă $\lambda = 530$nm. Determinările au fost făcute la temperatura de 25° C adaptînd spectrofotometrului un dispozitiv de termostatare.

Mod de lucru

În baloane de 25 cm^3 s-au adăugat succesiv soluţiile de reactiv, acid acetic, bromat de potasiu şi de vanadiu. După aducerea la semn cu apă distilată, se porneşte cronometrul, se agită bine conţinutul balonului, care apoi este trecut în cuva spectrofotometrului şi se citeşte densitatea optică în fiecare minut, avînd ca martor cuva cu apă distilată. Concentraţiile soluţiilor în cuvă sînt următoarele:

Murexid: $1,64 \cdot 10^{-5}$ g/cm^3

Bromat: $2 \cdot 10^{-3}$ g/cm^3

Vanadiu: $0,512 \cdot 10^{-9} - 5,12 \cdot 10^{-9}$ g/cm^3

Mediul de reacţie are o influenţă mare asupra vitezei de reacţie.

Din figura 1 se observă că viteza de reacţie se stabileşte la o valoare constantă dacă *p*H soluţie depăşeşte valoarea 2 (măsurătorile au fost făcute cu reacţia necatalitică).

Conf. dr. ing. DUMITRU COSTACHE, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

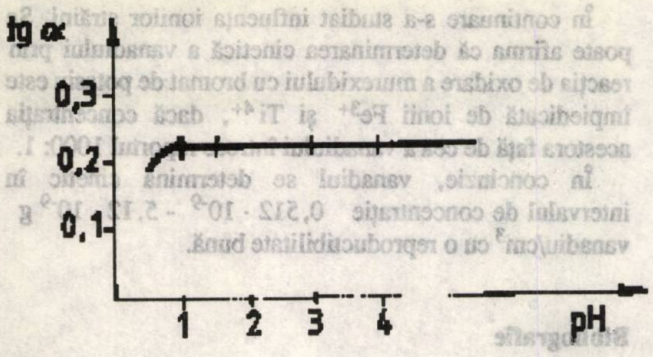


Fig. 1. Influenţa *p*H-ului asupra vitezei de reacţie

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale au condus la concluzia că ordinul reacţiei este unu, fapt ce se află în concordanţă şi cu raportul concentraţiilor bromat: murexid, în cuva de rea ţie, din care se vede că bromatul se află în cantitate mult mai mare decît murexidul, ceea ce permite să se tragă concluzia că din punct de vedere practic reacţia este pseudomonomoleculară, în raport cu murexidul. Expresia vitezei de reacţie este următoarea:

$$\log \frac{a}{a - x} = \left(k \cdot C_{KBrO_3} + k_c \cdot C_{KBrO_3} \cdot C_c\right) t \qquad (1)$$

unde:

C_{KBrO_3} este concentraţia bromatului de potasiu;

C_c - concentraţia vanadiului;

k - constanta de viteză a reacţiei necatalitice;

k_C - reflectă contribuţia cantitativă a catalizatorului la modificarea constantei de viteză;

a - concentraţia iniţială a murexidului;

$a - x$ - concentraţia curentă a murexidului.

Concentraţia bromatului de potasiu rămînînd constantă, se trece în constanta de viteză, se notează cu k experimental, iar după înlocuirea concentraţiilor cu valorile densităţilor optice, care sînt propo.ţionale între ele, se obţine:

$$\log D = \log D_0 - K_{exp} \cdot C_c \cdot t \qquad (2)$$

unde D_0 şi D reprezintă densitatea optică a soluţiei la momentul iniţial t_0 şi respectiv la un moment oarecare t; k_{exp} - constanta de viteză; C_c - concentraţia catalizatorului, iar t - timpul

Datele experimentale se găsesc în figura 2.

S-a optat pentru determinarea vanadiului prin "metoda tangentelor". Valorile tangentelor se liniarizează în funcţie de concentraţia vanadiului ca în figura 3, ce serveşte drept grafic de etalonare.

Valorile constantelor de viteză în funcţie de concentraţia de vanadiu, calculate după relaţia :

$$k = 2{,}303 \frac{\lg D_1 - \lg D_2}{t_2 - t_1} \qquad (3)$$

sînt prezentate în tabelul 1

Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie reiese din tabelul 2.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTEI DE VITEZĂ k ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA CATALIZATORULUI

Concentraţia vanadiu $\cdot 10^{-9}$ g/cm^3	—	0,512	1,024	1,536	2,56	5,12
$k \cdot 10^{-2}$ min^{-1}	3,22	5,29	5,98	6,68	7,83	9,67

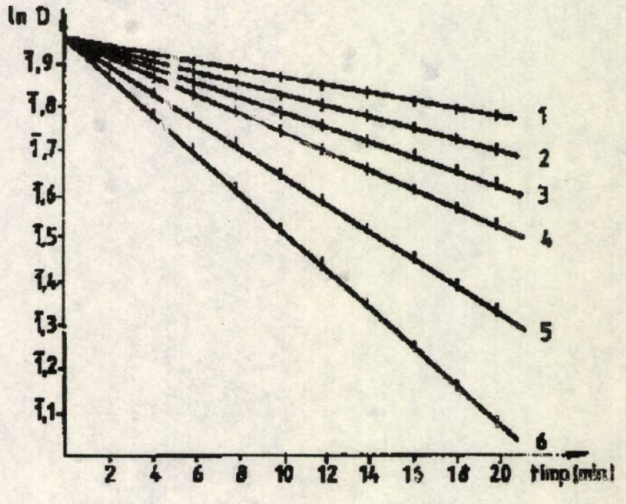


Fig. 2. Dependenţa logaritmului densităţii optice de timp

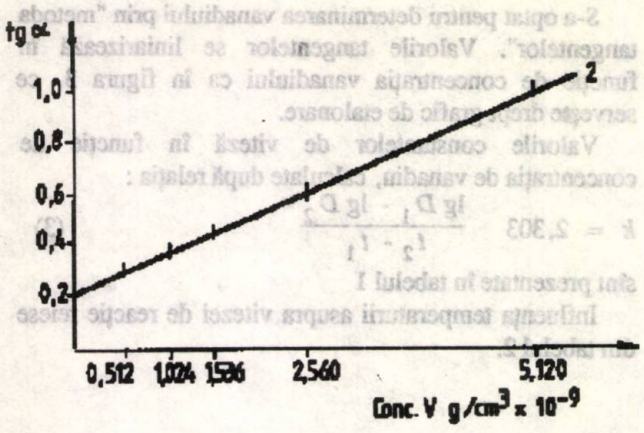
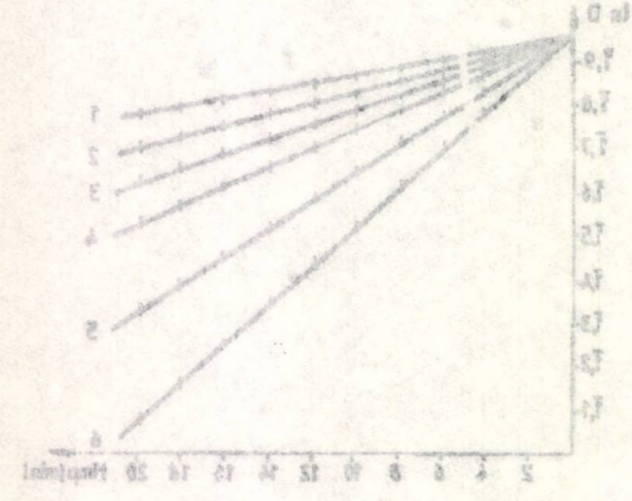


Fig. 3. Variația tg α în funcție de concentrația catalizatorului

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE VITEZĂ ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ (MĂSURĂTORILE AU FOST FĂCUTE LA REACȚIA NECATALITICĂ)

T^0	288	293	298	303	308
$k \cdot 10^{-2}$	3,22	5,02	7,01	11,22	13,83
$\log k$	0,51	0,70	0,85	1,05	1,87
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,35	3,30	3,24



În continuare s-a studiat influența ionilor străini. Se poate afirma că determinarea cinetică a vanadiului prin reacția de oxidare a murexidului cu bromat de potasiu este împiedicată de ionii Fe^{3+} și Ti^{4+}, dacă concentrația acestora față de cea a vanadiului întrece raportul 1000: 1.

În concluzie, vanadiul se determină cinetic în intervalul de concentrație $0,512 \cdot 10^{-9}$ - $5,12 \cdot 10^{-9}$ g vanadiu/cm^3 cu o reproductibilitate bună.

Bibliografie

1. BOGNAR, J. și JELLINEK, O., Mikrochim. Acta, 318, 1969
2. IAȚIMISKI, K.B. și KALININA, V.E., Zhur. Analit. Khim. 24, 1969, p. 390
3. COSTACHE, D., Rev. Roum. Chim., 16, nr.6, 1971, p.849
4. COSTACHE, D. și SASU, S., Rev. Roum. Chim., 16, nr.12, 1971, p.1 961
5. COSTACHE, D., Chimie Analitică, 4, 1971, p.241
6. COSTACHE, D., Analele Universității, București, XX, nr.1, 1972, p.145
7. COSTACHE, D. și SASU, S., Rev. Roum. Chim., 18, nr.5, 1973, p.913
8. COSTACHE, G.M. și COSTACHE, D., Metalurgia XXXII, nr.4, 1980, p. 181
9. COSTACHE, D. și COSTACHE, G.M., Buletin IPB, Seria Chimie-Metalurgie, XLIV, nr.2, 1982, p. 69

Intrat în redacție: 6.VII.1990

CORNELIA PĂLIVAN
DOMNICA RUGHINIŞ
GABRIELA CIOHODARU
ELENA NICULETE

Studiul influenţei diverselor surse de contaminare cu cationi asupra stabilităţii unor soluţii injectabile prin spectrometrie de absorbţie atomică

C.Z. : 615.451.2:543.422.5

It was established by AAS the content of some microelements and their effect on the stability of some injectable solutions. Various factors involved in cations impurification of injectable solutions were studied. The results were used for selecting the best conditions for drug preparations.

Устанавливается через ААС содержание в некоторых микроэлементах и их влияние в устойчивости некоторых инжектированных растворов. Изучаются разные источники заражения инжектированных растворов. На основе исследования селектировали оптимальные условия изготовления соответствующих лекарств

Necesitatea obţinerii unor medicamente sub formă de soluţii injectabile, cu stabilitate cît mai mare în timp, implică studiul influenţei factorilor ce contribuie la alterarea calităţii acestora în procesul de condiţionare, cît şi în perioada de depozitare.

Printre factorii implicaţi în stabilitatea chimică a medicamentelor injectabile se menţionează: natura soluţiilor injectabile (compoziţie chimică şi *p*H), natura sticlei şi a suprafeţei de sticlă, din care sînt confecţionate fiolele, precum şi condiţiile de interacţiune (timp, temperatură, raportul dintre suprafaţa sticlei şi volumul de soluţie), [1,2].

În această lucrare s-a urmărit decelarea prin spectrometrie de absorbţie atomică a urmelor de cationi prezente într-o serie de soluţii injectabile, condiţionate după formule I.C.C.F.: naftidrofuriloxalat 0,8%, mepivacaină 0,5% şi 2%, pindolol 0,02%, bupivacaină 0,5%.

Pe baza acestor rezultate s-a studiat modul în care prezenţa microelementelor influenţează stabilitatea în timp a acestor produse, cunoscut fiind rolul pe care unii cationi îl au într-o serie de reacţii chimice specifice, ce se manifestă în medicamentele astfel ambalate [3].

De asemenea, s-au studiat o serie de factori care contribuie la impurificarea cu cationi în decursul procesului de condiţionare şi a perioadei de stocare, precum şi posibilităţile tehnologice de diminuare ale contaminării.

Fiz. CORNELIA PĂLIVAN, chim. DOMNICA RUGHINIŞ, farm. GABRIELA CIOHODARU şi farm. ELENA NICULETE, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice – Bucureşti

Partea experimentală

1. Prepararea probelor

S-au studiat o serie de soluţii injectabile condiţionate conform formulelor I.C.C.F.: naftidrofuriloxalat 0,8% (fiole de 5ml, în două variante de condiţionare A,B), clorhidrat de mepivacaină 0,5% şi 2% (fiole de 10ml), clorhidrat de bupivacaină 0,5% (fiole de 10ml), pindolol 0,02% (fiole de 5ml) şi ascorbat de magneziu 10% (fiole de 10ml).

În scopul stabilirii provenienţei contaminării probelor cu cationi s-a studiat soluţia injectabilă de naftidrofuriloxalat şi s-au luat în considerare drept surse de contaminare: a) substanţa activă (naftidrofuriloxalat) ca atare, b) modul de pregătire al fiolelor, c) natura sticlei fiolelor, d) modul de condiţionare al soluţiilor.

a. Pentru determinarea aportului de cationi datorat substanţei active de naftidrofuriloxalat s-au preparat soluţii apoase de concentraţie 0,8%, din 3 şarje diferite de naftidrofuriloxalat, de provenienţă I.C.C.F.

b. Pentru determinarea influenţei modului de tratare a fiolelor asupra conţinutului în cationi a soluţiilor injectabile, s-au folosit fiole incolore de 10ml în mai multe variante: fiole netratate termic şi nesterilizate; fiole netratate termic şi sterilizate; fiole tratate termic şi sterilizate; fiole tratate termic şi nesterilizate.

Fiolele au fost tratate termic prin menţinere la $T = 180^{\circ}$ C timp de 1h, apoi au fost supuse fluxului tehnologic specific înfiolării (spălare, uscare, sterilizare). În fiolele astfel pregătite s-a înfiolat soluţia de acid oxalic la *p*H = 3,35 (*p*H corespunzător soluţiei de naftidrofuriloxalat 0,8%), datorită rolului pe care îl are acesta în complexarea unor cationi extraşi din sticlă.

c. Pentru studiul influenței naturii sticlei în contaminarea cu cationi a soluțiilor injectabile s-au folosit două tipuri de fiole de 5ml-fiole indigene tratate și sterilizate și fiole de import (Austria). În aceste fiole s-a introdus soluția de naftidrofuriloxalat în concentrație de 0,8%.

d. S-a urmărit influența modului de condiționare a soluțiilor injectabile asupra contaminării cu cationi a acestora, prin folosirea a două sisteme diferite de filtrare:

- filtru în profunzime tip Seitz cuplat cu filtru Millipore și cu Ø porilor de 0,22 μ;
- filtru cartuș Pall.

Soluțiile de naftidrofuriloxalat 0,8% preparate atît cu apă bidistilată cît și cu apă distilată au fost filtrate prin cele două sisteme de filtrare.

Pe lîngă sursele menționate de impurificare cu cationi s-au luat în studiu și influența temperaturii de sterilizare a soluțiilor injectabile de naftidrofuriloxalat 0,8% precum și influența timpului de stocare a acestor soluții, după prealabila lor înfiolare.

2. Aparatură și reactivi:

S-a lucrat cu un spectrofotometru de absorbție atomică AAS1N Carl Zeiss Jena, în flacără de aer-acetilenă a cărei stoichiometrie a fost ajustată pentru a obține absorbanță maximă, conform curbelor de ordine.

S-au determinat Ca, Mg, și Fe, măsurătorile efectuîndu-se la liniile de rezonanță λ_{Ca} = 422,7 nm, λ_{Mg} = 285,2 nm, și λ_{Fe} = 248,3 nm.

Parametrii optici și electronici ai aparatului au fost optimizați pentru obținerea sensibilității maxime în domeniul 0,5-4 p.p.m. pentru Ca, 0,2-1,8 p.p.m. pentru Mg și 0,5-4 p.p.m. pentru Fe.

Etaloanele s-au preparat prin diluarea soluțiilor stoc Titrisol (1000 p.p.m.) cu apă bidistilată de aceeași calitate ca aceea folosită la obținerea soluțiilor injectabile analizate.

Pentru determinarea conținutului în microelemente a soluțiilor analizate, acestea au fost măsurate, fie ca atare, fie în urma concentrării prin evaporarea în pahare de Teflon.

Interferența datorată prezenței Na în unele probe a fost eliminată prin introducerea acestuia în aceleași concentrații și în etaloane.

Curbele de etalonare și calculul erorilor au fost realizate numeric cu ajutorul unui calculator CORAL 4030.

Rezultate și discuții

În urma stabilirii metodelor de analiză optime s-au determinat Ca, Mg și Fe dintr-o serie de soluții injectabile condiționate după formule I.C.C.F. (tabelul 1).

Se constată prezența acestor cationi în soluțiile studiate, fapt ce impune analiza provenienței acestor soluții și eventuala influență a contaminării asupra stabilității soluțiilor injectabile.

În scopul stabilirii provenienței contaminării cu cationi s-a luat în studiu soluția injectabilă de naftidrofuriloxalat 0,8%, datorită proprietății principiului activ din soluție, de a complexa o serie de cationi extrași din sticla fiolelor. S-au luat în considerare drept surse de contaminare cu cationi: substanța activă ca atare, modul de pregătire al fiolelor, natura sticlei fiolelor, precum și modul de condiționare al soluțiilor (tabelul 2).

Tabelul 1

CONȚINUTUL ÎN MICROELEMENTE PENTRU MEDICAMENTE SUB FORMĂ DE SOLUȚII INJECTABILE

Produs farmaceutic	Conținut în microelemente (p.p.m.) și abaterile pătratice standard					
	Mg		Co		Fe	
	C	σ	*C*	σ	*C*	σ
Naftidrofuril oxalat, 0,8 %						
- formula *A* (P.5)	0,97	0,07	2,00	0,10	0,81	0,07
- formula *B* (P.12)	1,44	0,10	0,71	0,07	2,80	0,10
Mepivacaină, 0,5 %	<0,2	0,02	<0,50	0,04	0,64	0,05
Mepivacaină, 2 %	0,63	0,03	<0,50	0,04	-	-
Bupivacaină, 0,5 %	0,2	0,03	1,14	0,05	<0,50	0,06
Pindolol, 0,02 %	0,2	0,02	<0,50	0,04	<0,50	0,06
Ascorbat de magneziu	-	-	<0,50	0,04	1,39	0,05

Se constată că substanța activă (naftidrofuriloxalat) conține Mg în concentrații de 3-6 p.p.m. (tabelul 2A), dar în cazul obținerii de soluții injectabile de concentrație 0,8%, concentrația corespunzătoare de Mg este de maxim 0,8 p.p.m.

Analizînd influența sistemului de filtrare asupra contaminării cu cationi a soluțiilor injectabile de naftidrofuriloxalat 0,8%, se alege ca fiind optim filtrul cartuș Pall (tabelul.2B)

Pentru reducerea la maximum a impurificării cu cationi datorată modului de tratare al fiolelor (tabelul 2C), se optează numai pentru întrebuințarea fiolelor tratate și sterilizate în prealabil.

Din analiza gradului de contaminare cu cationi al soluțiilor de naftidrofuriloxalat 0,8%, datorat naturii sticlei fiolelor, se constată că nu apar diferențe sesizabile între cele două tipuri de fiole folosite (tabelul 2D).

Pe baza acestor rezultate s-a stabilit modul optim de condiționare a soluțiilor injectabile de naftidrofuriloxalat 0,8%.

Acest mod de condiționare, ce reduce la maximum influența surselor de contaminare, a fost folosit și la obținerea soluțiilor injectabile de bupivacaină 0,5% și pindolol 0,2%.

Soluțiile injectabile astfel obținute au fost supuse sterilizării pentru a studia influența acesteia asupra impurificării cu cationi (tabelul 3).

Se constată că prin sterilizare la 120° C timp de 20 min, soluțiile injectabile nu-și măresc conținutul în microelementele studiate.

Tabelul 2

INFLUENŢA DIVERSELOR SURSE DE CONTAMINARE CU CATIONI PENTRU OBŢINEREA SOLUŢIEI DE NAFTIDROFURILOXALAT (N.O.) 0,8 % FIOLE

Sursa de contaminare	Conţinut şi abaterea standard					
	Ca, p.p.m.		Fe, p.p.m.		Mg, p.p.m.	
	C	σ	C	σ	C	σ
Substanţa activă (n.o.)						
- şarja 1	<0,50	0,003	<0,30	0,005	3,48	0,007
A.- şarja 2	<0,50	0,003	<0,30	0,005	3,01	0,007
- şarja 3	<0,50	0,003	<0,30	0,005	6,02	0,010
Sistem de filtrare (n.o.)						
- filtru de profunzime +						
B. filtru membrană	2,00	0,03	0,81	0,009	0,97	0,005
- filtru cartuş Pall	<0,50	0,005	<0,05	0,007	0,58	0,005
Acid oxalic înfiolat în fiole indigene la $pH = 3,35$						
- fiole netratate şi nesterilizate	9,20	0,06	<0,30	0,005	0,56	0,04
- fiole netratate şi sterilizate	1,00	0,008	<0,30	0,005	0,08	0,001
C.- fiole tratate şi nesterilizate	1,91	0,012	<0,30	0,005	0,14	0,001
- fiole tratate şi sterilizate	0,70	0,004	<0,30	0,005	0,08	0,001
Fiole cu (n.o.)						
D.- import Austria	<0,5	0,003	-	-	-	-
- indigene (tratate + sterilizate)	<0,5	0,003	-	-	-	-

Tabelul 3

INFLUENŢA STERILIZĂRII ASUPRA IMPURIFICĂRII CU CATIONI A UNOR SOLUŢII INJECTABILE

Produs farmaceutic	Condiţii de sterilizare	Conţinut în cationi, p.p.m.		
		Ca	Mg	Fe
Naftidrofuriloxalat, 0,8 %	nesterilizat	<0,50	0,59	<0,50
	sterilizat la 120°C, 20 min	<0,50	0,60	<0,50
Bupivacaină, 0,5 %	nesterilizat	1,25	<0,20	<0,50
	sterilizat la 120°C, 20 min	1,14	<0,20	<0,50
Pindolol, 0,02 %	nesterilizat	<0,50	<0,20	<0,50
	sterilizat la 120°C, 20 min	<0,50	<0,20	<0,50

Soluţiile injectabile de naftidrofuriloxalat 0,8% condiţionate, conform modului optim ales în urma celor menţionate, au fost analizate la diverse perioade de timp pentru a urmări influenţa timpului de stocare asupra impurificării cu cationi a acestora (tabelul 4).

Se constată o uşoară creştere în timp a conţinutului în Mg spre deosebire de concentraţia în Ca şi Fe ce nu depăşeşte 0,5 p.p.m. timp de 24 luni.

Studiul posibilelor surse de contaminare şi a modului de reducere al efectului acestora a permis obţinerea unor soluţii injectabile de naftidrofuriloxalat 0,8% cu un conţinut minim în microelemente (tabelul 4), spre deosebire de cele obţinute iniţial (tabelul 1). Acest fapt se reflectă în aspectul corespunzător al soluţiilor injectabile de naftidrofuriloxalat 0,8%, obţinute conform modului optim de condiţionare, spre deosebire de cele iniţiale, ce au prezentat particule în suspensie, afectînd calitatea produsului.

Prezenţa Mg în soluţiile injectabile de naftidrofuriloxalat 0,8% (tabelul 4), nu ridică probleme de stabilitate a soluţiilor injectabile, deoarece acestea se află în cantitate mai mică decît produsul de solubilitate al eventualului oxalat de Mg.

Rezultatele privind influenţa diverselor surse de contaminare asupra conţinutului în microelemente în soluţii injectabile furnizează datele necesare unei condiţionări optime a acestora, care să le asigure o stabilitate cît mai îndelungată.

Tabelul 4

INFLUENȚA TIMPULUI DE STOCARE ASUPRA IMPURIFICĂRII CU CATIONI A PRODUSULUI NAFTIDROFURILOXALAT FIOLE

Produs farmaceutic	Timpul de stocare, luni	Conținutul în microelemente și abaterea standard					
		Mg, p.p.m.		Ca, p.p.m.		Fe, p.p.m.	
		C	$\sigma^{x)}$	C	$\sigma^{x)}$	C	$\sigma^{x)}$
Naftidrofuriloxalat, 0,8 %	0	0,50	0,03	<0,50	0,04	<0,50	0,03
(șarjă preparată la I.M.B.)	12	0,51	0,02	<0,50	0,04	<0,50	0,03
	24	0,86	0,10	<0,50	0,04	<0,50	0,03

x) reprezintă abaterea pătratică medie a unui lot de 5 fiole

În celelalte cazuri considerate: mepivacaină 0,5% și 2%, bupivacaină 0,5% pindolol 0,02% și ascorbat de Mg 10%, microelementele studiate s-au găsit în concentrații ce nu au modificat calitatea acestor produse farmaceutice.

Concluzii

Pe baza studiului prin SAA a conținutului în microelemente a unor produse farmaceutice sub formă de soluții injectabile, s-a selectat modul optim de condiționare a acestora, astfel încît concentrația în cationi (Ca, Mg, Fe) să fie minimă și fără implicații asupra stabilității medicamentelor respective.

Bibliografie

1. SAHINI, M., ZAHARESCU, M., CONSTANTINESCU, I., și JITIANU, G., Materiale de construcții, 11, nr.1, 1987, p.7.
2. SAHINI, M., ZAHARESCU, M., CONSTANTINESCU, I., și JITIANU, G., Proc.of XIII Conference on silicate Industry and Silicate Science-Budapest, 1981, p.175.
3. WOLF, N. B., Technical glasses, Ed. J. Pittman, Londra, 1961, p.28.

Intrat în redacție: 12.VI.1990

CONSTANTIN STANCIU
DOMNICA CIOBANU
COCA LUPU

Determinarea fotocolorimetrică a metioninei din drojdiile furajere

C.Z.: 545.81:663.13

This paper describes the calorimetric determination of the methionine in fodder yeasts developed on bisulphite lyes from the parchable celluloses manufacture, by methionine reaction with sodium nitroprussiate in acid medium.

Описывается колориметрическое определение метионина фуражной дрожжи развитой в бисульфитной барде изготовления пергаминной целлюлозы реакцией метионина с нитропруссидом натрия в кислой среде

Compoziţia aminoacizilor în proteinele produselor furajere este un indicator important al capacităţii acestora de furajare cu proteine.

Cel mai mare interes îl prezintă aminoacizii indispensabili, în primul rînd cei trei aminoacizi: lizina, metionina şi triptofanul. Drojdia furajeră este o sursă bogată în cei cîţiva aminoacizi indispensabili.

În tabelele 1 şi 2 se prezintă conţinutul în proteine şi în aminoacizi din drojdiile furajere, comparativ cu cîteva furaje şi alimente uscate.

Se poate constata că factorul limitativ în ceea ce priveşte aminoacizii indispensabili variază în funcţie de natura proteinei.

La cereale acest factor este lizina, la lapte şi drojdie, aminoacizii ce conţin sulf (metionina şi cistina).

Cantitatea de proteine utilizabile furnizate de grîu, este posibil să crească cu 50% adăugînd 0,4% lizină în plus [2].

Proteina drojdiei conţine pînă la 10% lizină şi deci se poate adăuga pentru a completa acest aminoacid din cereale (care în plus au aminoacizii metionină şi cistină), completîndu-se astfel reciproc [3].

Apare deci necesară cunoaşterea conţinutului şi a factorilor care influenţează conţinutul de metionină.

Pornind de la faptul că aminoacizii dau reacţii caracteristice de culoare, care pot fi utilizate pentru indentificarea şi determinarea lor colorimetrică, în articol se tratează determinarea colorimetrică a metioninei din drojdiile furajere dezvoltate pe leşiile bisulfitice de la fabricarea celulozelor pergaminabile.

Tabelul 1

CONŢINUTUL DE PROTEINE ŞI AMINOACIZI DIN DROJDIE FURAJERĂ COMPARATIV CU ALTE FURAJE [1]

Nr. crt.	Furaje	Proteine, %	Cei mai importanţi aminoacizi, %		
			Lizina	Metionina	Triptofanul
1.	Drojdie furajeră	50	4,00	0,75	0,80
2.	Făină de peşte	54,0	3,60	1,50	0,26
3.	Făină de carne	46,0	3,70	0,70	0,40
4.	Turte de floarea soarelui	38,5	1,70	0,40	0,40
5.	Grîu	13,2	0,42	0,18	0,10
6.	Ovăz	10,6	0,41	0,18	0,17
7.	Porumb	9,9	0,30	0,20	0,04
8.	Mazăre	28,5	1,60	0,28	0,46

Partea experimentală

Determinarea colorimetrică a metioninei se bazează pe reacţia metioninei cu nitroprusiatul de sodiu în mediu acid.

Metionina în concentraţie de 0,2 mg/ml dă cu nitroprusiatul de sodiu o coloraţie galbenă în mediu alcalin, care după 5-10 min de şedere şi acidulare devine roşie intensă [4].

Determinarea metioninei presupune operaţiunile de hidroliză a drojdiei, de decolorare a hidrolizatului şi de fotometrare.

Dr. ing. CONSTANTIN STANCIU, dr. ing. DOMNICA CIOBANU şi ing. COCA LUPU, Societatea Comercială Ceprohart S.A. – Brăila

Tabelul 2

CONȚINUTUL ÎN CÎȚIVA AMINOACIZI INDISPENSABILI AI CÎTORVA ALIMENTE USCATE ÎN COMPARAȚIE CU DROJDIA FURAJERĂ (g/100 g Proteine)

Nr. crt.	Aminoacidul indispensabil	Făină de grîu	Carne de vită	Lapte de vacă	Drojdie Torula	Concentrat*) BP (proteine vitamine)
1	Leucina	9,10	8,0	11,0	7,6	8,0
2	Izoleucina	4,5	6,0	7,8	5,5	5,2
3	Valina	5,0	5,5	7,05	6,0	5,5
4	Treonina	2,7	5,0	4,7	5,4	5,4
5	Metionina	3,0	3,2	3,2	0,8	1,7
6	Cistina	1,9	1,2	1,0	1,0	6,8
7	Lizina	1,9	10,0	8,7	6,8	7,4
8	Arginina	3,9	7,7	4,2	4,1	4,7
9	Histidina	2,2	3,3	2,6	1,7	2,0
10	Fenilanalina	5,5	5,0	5,5	3,9	5,0
11	Triptofan	0,8	1,4	1,5	1,6	1,17

*) Concentratul de proteine - vitamine provenit din înmulțirea drojdiilor furajere pe produsele petroliere (motorina)

Operațiunea de hidroliză constă în tratarea drojdiei furajere cu acid clorhidric 20% la 120° C, timp de 18 h.

Se cîntărește la balanța analitică 1 g de drojdie furajeră, în prealabil mojarată, se introduce într-un balon cu dop rodat peste care se introduce 10 cm^3 HCl 20%. Conținutul se amestecă bine și se menține 18 h la temperatura de 120° C în termostat sau etuvă.

Decolorarea hidrolizatului obținut este necesară pentru îndepărtarea pigmenților care modifică caracterul coloratiei ce rezultă din reacția metioninei cu nitroprusiatul de sodiu.

După terminarea hidrolizei se dizolvă conținutul borcanului cu dop ridat cu circa 10-20 cm^3 apă distilată fierbinte și se tratează cu soluția de hidroxid de sodiu 5N (circa 0,6 cm^3) pînă la *p*H=4,5-6,0 (controlul cu hîrtie indicatoare de *p*H). Se transvazează cantitativ conținutul într-un pahar Berzelius de 100 cm^3, volumul lichidului din pahar se completează cu apă fierbinte, se adaugă 300-500 mg cărbune activ și se fierbe pe baia de apă timp de 10 min.

După răcire, hidrolizatul decolorat se filtrează direct într-un balcon cotat de 100 cm^3. Dacă operația de decolorare nu a reușit, se repetă operația de decolorare, cu conținutul balonului cotat.

Din balonul cotat se pipează într-un pahar Berzelius 20 cm^3 hidrolizat, se adaugă 2 cm^3 soluție de hidroxid de sodiu, 5N, 2cm^3 glicerină 1% și 0,6 cm^3 soluție nitroprusiat de sodiu 10%.

Se ține pe baia de apă 10 min la 35° C, după răcire se adaugă 5 cm^3 acid clorhidric 20%, se aduce cantitativ la balonul cotat de 100 cm^3, după care se citește extincția la fotocolorimetrul reglat și etalonat pe filtrul verde (510 mmK)

Pentru determinarea cantitativă a metioninei s-a trasat graficul de calibrare.

Determinarea curbei etalon se face cu metionină chimic pură; 30 mg de metionină cîntărită la balanța analitică se dizolvă cu 5 cm^3 acid clorhidric 20%, după care se adaugă hidroxid de sodiu 5N, pînă la *p*H=4,5 - 5 și se aduce cantitativ într-un balcon cotat de 25 cm^3.

Din balonul cotat de 25 cm^3 se pipetează în 10 baloane cotate de 100 cm^3, cantități crescătoare (din 2 în 2 cm^3, de exemplu) de lichid, se adaugă 1 cm^3 glicerină 1%, 0,6 cm^3 soluție de nitroprusiat de sodiu de 10 %, se menține la 35° C timp de 10 min, după răcire se adaugă 5 cm^3 acid clorhidric 20%, se aduce la semn cu apă distilată și se măsoară extincția la fotocolorimetrul cu filtrul verde.

În figura 1 se prezintă curba etalon pentru determinarea fotocolorimetrică a metioninei.

Exprimarea metioninei în funcție de proteina *A* se face cu formula:

$$A\,(\%) = a \cdot 500 \cdot \frac{100}{b}$$

în care:

a reprezintă mg de metionină determinată pe curba etalon;

a · 500 - mg metionină/100 g drojdie;

b - gr de proteină determinată în drojdia de analizat.

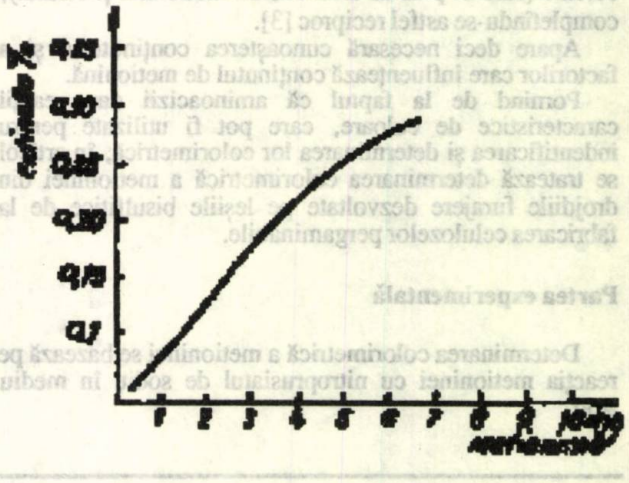


Fig. 1. Curba etalon pentru determinarea fotocolorimetrică a metioninei

Rezultate şi discuţii

Determinările au fost efectuate într-o perioadă de 24 :e zile pe drojdiile furajere fabricate din leşiile bisulfitice reziduale de la fabricaţia celulozelor pergaminabile. Cultura utilizată a fost un amestec de Candida Robusta şi Candida Arboreea.

Conţinutul mediu de proteine este de 36,85% iar de metionină (faţă de proteine) 1,23%.

Din datele obţinute se constată că, conţinutul de metionină din drojdiile furajere variază în limite strînse (între 0,70 şi 1,74%) şi nu depinde de conţinutul de proteine.

În tabelul 3 se prezintă conţinutul de metionină determinat fotocolorimetric din drojdiile furajere cultivate pe diverse substraturi, utilizînd diferite specii de drojdii.

În general se constată că, conţinutul de metionină este variabil şi este funcţie de condiţiile de cultivare şi de specia de drojdie utilizată.

Tabelul 3

CONŢINUTUL DE METIONINĂ DETERMINAT FOTOCOLORIMETRIC DIN DROJDIILE FURAJERE CULTIVATE PE DIVERSE SUBSTRATURI, UTILIZÎND DIVERSE SPECII DE DROJDIE

Nr. crt.	Mediul de cultură şi fabrica producătoare	Specia de drojdie utilizată	Conţinutul de proteine, %	Conţinutul de metionină, %
1	Hidrolizate din lemn de răşinoase şi foioase - fabrica Tavda U.R.S.S.	Candida sp (K2-GT)	41,1 49,7 53,6	2,10 1,53 1,69
2	Leşie bisulfitică de calciu de la fabricarea celulozei pergaminabile - I.C.H. Reconstrucţia Piatra Neamţ	Candida Robusta + Candida Arboreea	36,85 (valoare medie)	1,23 (valoare medie)
3	Prehidrolizat de la fabricarea celulozei chimice din lemn de fag - C.C.H. Brăila	Candida Robusta	42,27	1,25

Concluzii

Metoda colorimetrică de dozare a conţinutului de metionină permite efectuarea unor determinări pe faze de fabricaţie şi găsirea celor mai adecvate soluţii tehnologice, pentru meţinerea conţinutului ridicat de metionină.

În cazul celulozelor pergaminabile, conţinutul mediu de metionină din drojdiile furajere este de 1,23% şi nu depinde de conţinutul de proteine.

Bibliografie

1. KRETZSCHMAR, G., Zellstof und Paier, nr.10, 1967, p. 317
2. STANCIU, C., Referat-Fizica şi chimia macromoleculelor proteice, Institutul Politehnic Iaşi, 1975, p. 112
3. COJOCARU, C. şi COJOCARU, L., Procedee tehnologice în industria farmaceutică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979 p. 259
4. ASCEVA, G.V., Ghidroliznaia I. Iesochimiceskaia promişlennosti nr.2, 1972, p. 19

Intrat în redacţie: 30.I.1990

MARIA PLENICEANU
NICOLAE MUREŞAN
VASILICA MUREŞAN
CONSTANTIN LUCA

Electrozi ion–selectivi cu membrană lichidă pentru Cu (II) pe bază de complecşi simpli şi micşti

C.Z. : 545.372

There are described four membrane electrodes that are Cu^{2+} - selective which have been obtained by the impregnation of a graphite bar with simple and mixed complexes of Cu(II) and with organic ligands from hydroxitioles and diamines classes that are extracted in nitrobenzene. All these electrodes display a stable and reiterating response in a 10^{-1} - 10^{-5} M concentration field for the electrodes based on simple complexes and in a 10^{-1} - 10^{-6} M concentration field for the electrodes based on mixed complexes respectively. The Cu^{2+} - selective electrodes with membrane based on mixed complexes display improved characteristics as compared to the electrodes based on simple complexes, viewing the linear response field as well as their selectivity to interfering ions. The Cu^{2+} - selective electrodes have been used to determine the Cu^{2+} ions in aqueous solution both by direct potentiometry and by potentiometric titration with EDTA. They have also been used to determine the Cu^{2+} ions in pollute waters by direct potentiometry.

Описываются селективные электроды Cu^{2+} с оболочками на основе графитного стержня с раствором простых или смешанных с гидрокситиолами и биаминами в нитробензоле комплексами Cu. Электроды на основе простых комплексов имеют линейный ответ между 10^{-1} и 10^{-5} М, а те на основе смешанных комплексов между 10^{-1} и 10^{-6} М, Cu^{2+}. Селективность электродов на основе смешанных комплексов выше чем у тех с простыми комплексами. Селективные электроды позволяют определение ионов Cu^{2+} в водных растворов как прямой потенциометрии, так и потенциометрическим титрованием с ЕДТА. Далее использовали селективные электроды Cu^{2+} в определении Cu^{2+} загрязнённых вод прямой потенциометрией

Electrozii cu membrană ion-selectivi reprezintă un domeniu al electrochimiei analitice, care a cunocut o dezvoltare vertiginoasă în ultimii ani, dezvoltare datorată, fără îndoială, posibilităţilor largi de aplicare practică în cele mai diverse sectoare de activitate productivă. Progresele realizate în ultimii ani în domeniul cunoaşterii mecanismelor fenomenelor de membrană au permis diversificarea tipurilor de membrane în general şi a membranelor ion-selective în special [1-3].

Selectivitatea constituie una din caracteristicile fundamentale ale oricărui senzor analitic şi deci a oricărei metode de analiză.

În afară de selectivitate şi alte caracteristici ale electrozilor cu membrană ion-selectivă concură la interesul pentru acest domeniu. Astfel, răspunsul de natură electrică (potenţial de electrod) al acestor electrozi, care poate fi uşor măsurat şi înregistrat, domeniul de răspuns mai larg în comparaţie cu alte metode de analiză, timpul de răspuns scurt, posibilitatea corectării derivei cu temperatura, fac din electrozii ion-selectivi traductori uşor şi eficient utilizabili atît în determinările analitice de laborator cît şi în instalaţiile automate de control al proceselor de fabricaţie, al calităţii apelor etc.

Într-o serie de lucrări anterioare [4-12] s-a prezentat posibilitatea obţinerii de electrozi Cu^{2+} - selectivi cu membrană lichidă pe bază de combinaţii complexe ale cuprului, care au proprietatea de a se extrage într-un solvent organic nemiscibil cu apa.

În această lucrare se descrie realizarea şi studiul a patru electrozi ion-selectivi pentru Cu^{2+}, necesari analizei de laborator şi controlului unor ape industriale. În scopul elaborării membranelor sensibile la acest cation s-a apelat la complecşi cu reactivi organici din clasele ditiolilor [12], hidroxitiolilor şi diaminelor. Cu aceşti liganzi organici s-au obţinut şi studiat atît membrane pe bază de complecşi simpli cît şi pe bază de complecşi micşti. Alegerea liganzilor din clasele de compuşi organici

Dr. chim. MARIA PLENICEANU, dr. chim. NICOLAE MUREŞAN şi conf. dr. chim. VASILICA MUREŞAN, Universitatea din Craiova, Facultatea de Ştiinţe ale Naturii.
Prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic – Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

menţionaţi s-a bazat pe posibilitatea acestor substanţe de a-şi delocaliza sistemul propriu de orbitali π şi de a participa astfel la procese cu transfer de electroni, competitive cu procesele de complexare.

Realizarea practică şi studiile referitoare la patru electrozi ion-selectivi, dintre care doi eletrozi Cu^{2+} - selectivi şi alţi doi Ni^{2+} - selectivi, ale căror membrane sînt constituite din complecşi simpli şi micşti cu 5,6-ditiobenzo-7,8-fenazină ca ligand, a fost descrisă anterior [12, 13].

Răspunsul acestor electrozi la concentraţia ionilor de Cu^{2+} în soluţie, a fost atribuit în mod formal unui proces de schimb al ionilor de Cu^{2+} între soluţia apoasă de analizat şi soluţia membranei în nitrobenzen. Sistemul este considerat la echilibru cînd potenţialele electrochimice ale ionilor de Cu^{2+} sînt egale în cele două faze, iar prezenţa cuprului în faza apoasă nu afectează activitatea acestor ioni în faza organică, care constituie membrana electrozilor.

Pe baza acestei ipoteze, s-a dedus pe cale termodinamică, expresia potenţialului de membrană:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{CU^{2+}} \qquad (1)$$

în care: $a_{CU^{2+}}$ reprezintă activitatea ionilor Cu^{2+} în soluţia apoasă. Expresia (1) a fost verificată experimental. Ipoteza menţionată nu se referă la mecanismul de funcţionare al electrozilor, aceştia avînd însă un răspuns nernstian, aşa cum arată expresia (1), au fost utilizaţi cu succes pentru elaborarea de metode potenţiometrice de determinare a cuprului. S-a dovedit astfel posibilitatea utilizării complecşilor simpli şi micşti ai Cu (II) pentru obţinerea de membrane selective pentru ionii de cupru.

Partea experimentală

Au fost realizaţi şi caracterizaţi patru electrozi cu membrană lichidă, noi, Cu^{2+} -selectivi, dintre care electrozii *1* şi *2* au la bază complecşii simpli ai Cu (II) cu liganzi din clasele hidroxitiolilor şi diaminelor, iar electrozii *3* şi *4* au la bază complecşii micşti corespunzători în care, alături de 5-hidroxi-6-tiobenzo-7,8-fenazină şi 2,3-diamino-1,4-naftochinonă ca liganzi, intră în structură şi molecula de amoniac, ca al doilea ligand.

Substanţele active ale căror soluţii în nitrobenzen au constituit membranele pe suport de grafit sînt greu solubile în apă, dar solubile în nitrobenzen. Membranele electrozilor din soluţie de complecşi simpli şi micşti, ai Cu (II) în nitrobenzen, au avut concentraţia de 10^{-3} M.

Structurile chimice ale membranelor Cu^{2+} -selective, pentru cei patru electrozi realizaţi sînt următoarele:

Electrodul *1*: $\left[\left(C_2H_5\right)_4N\right]_2$ $\left[Cu(5\text{-hidroxi-6-tiobenzo-7,8-fenazină})_2\right]$;

Electrodul *2*: $\left[Cu(2,3\text{-diamino-1,4-naftochinonă})_2\right]$;

Electrodul *3*:

$$\left[Cu\left(NH_3\right)_2 (5\text{-hidroxi-6-tiobenzo-7,8-fenazină})\right];$$

Electrodul *4*:

$$\left[Cu\left(NH_3\right)_2 (2,3\text{-diamino-1,4-naftochinonă})\right].$$

Toţi aceşti electrozi au fost studiaţi din punct de vedere al sensibilităţii şi selectivităţii în raport cu cationii Cu^{2+}, stabilindu-se că ei respectă o relaţie nernstiană de tip (1), între limitele de concentraţie indicate în tabelul 1. În acelaşi tabel sînt trecute şi constantele de selectivitate în raport cu cîţiva cationi, care însoţesc frecvent ionii de cupru în apele industriale.

Toate datele cuprinse în tabelul 1 sînt rezultate din determinări efectuate la 25° C şi o tărie ionică a soluţiilor de 0,4 (asigurată cu KNO_3, deoarece ionii de K^+ şi NO_3^- nu influenţează potenţialul de electrod) şi la *p*H=4,2 (realizat cu soluţie tampon CH_3COOH 0,2M + CH_3COONa 0,2M) [14]. Domeniul de *p*H în care ionul de H^+ nu interferă semnificativ este cuprins între 2,5-8. Determinările potenţialelor de electrod au fost efectuate în raport cu un electrod saturat de calomel, măsurătorile avînd o precizie de ± 0,5mV. Constantele de selectivitate în raport cu cationii indicaţi în tabelul 1 au fost determinate prin metoda Srinivasan şi Rechnitz [15] şi verificate prin metoda Nikolsky-Eisenman [16-18].

Datele experimentale cuprinse în tabelul 1, dovedesc că, în comparaţie cu electrozii pe bază de complecşi simpli, electrozii Cu^{2+} - selectivi pe bază de complecşi micşti prezintă o extindere a domeniului de răspuns liniar şi o mai bună selectivitate în raport cu ionii interferenţi. În toate cazurile răspunsul tuturor electrozilor este nernstian de 29mV la 25° C.

În tabelul 2 sînt prezentate tensiunile electromotoare obţinute cu cei patru electrozi Cu^{2+} -selectivi. Caracteristicile de răspuns ale electrozilor Cu^{2+} -selectivi s-au evaluat introducînd electrozii în soluţii de concentraţii diferite de $CuSO_4$, de obicei de 10 ori mai mari şi înregistrînd valorile potenţialelor în funcţie de timp. Timpii de răspuns ai electrozilor în soluţii diluate au fost de aproximativ 2 min, iar în soluţii mai concentrate, potenţialul de membrană atinge o valoare de echilibru în cîteva secunde.

Reproductibilitatea măsurătorilor de potenţial s-a testat în domeniul de concentraţii 10^{-1}-10^{-6} M $CuSO_4$ (μ=0,4 realizat cu KNO_3) într-un interval de 3-5 săptămîni, observîndu-se că potenţialele nu se modifică decît cu ± 3 mV, panta electrozilor rămînînd aceeaşi.

Tabelul 1

CARACTERISTICILE ELECTROZILOR Cu^{2+} – SELECTIVI PE BAZĂ DE COMPLECŞI CHIMICI SIMPLI ŞI MICŞTI LA 25°C, TĂRIE IONICĂ CONSTANTĂ $\mu = 0,4\ (KNO_3)$ ŞI $pH = 4,2$

Electrod Cu^{2+} – selectiv	$\frac{\Delta E}{\Delta \lg c}$, mV	Domeniul de răspuns liniar, M	Constantele de selectivitate în raport cu cationii		
			Fe^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}
1	29	$10^{-1} - 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
2	29	$10^{-1} - 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
3	29	$10^{-1} - 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
4	29	$10^{-1} - 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$

Tabelul 2

VALORILE T.E.M. REALIZATE LA 25°C ŞI TĂRIE IONICĂ $\mu = 0,4\ (KNO_3)$ CU ELECTROZII Cu^{2+} – SELECTIVI

Electrodul *1*		Electrodul *2*		Electrodul *3*		Electrodul *4*	
Concentraţia de Cu^{2+}, M	*E*, mV	Concentraţia de Cu^{2+}, M	*E*, mV	Concentraţia de Cu^{2+}, M	*E*, mV	Concentraţia de Cu^{2+}, M	*E*, mV
10^{-1}	343	10^{-1}	378	10^{-1}	423	10^{-1}	443,5
10^{-2}	314	10^{-2}	349	10^{-2}	394	10^{-2}	414,5
10^{-3}	287	10^{-3}	320	10^{-3}	365	10^{-3}	385,5
10^{-4}	259	10^{-4}	291,5	10^{-4}	336	10^{-4}	356,5
10^{-5}	232	10^{-5}	263,5	10^{-5}	307,5	10^{-5}	328
10^{-6}	220	10^{-6}	250	10^{-6}	280	10^{-6}	300

Aplicaţii analitice

Electrozii Cu^{2+} -selectivi descrişi, au putut fi folosiţi cu bune rezultate ca electrozi indicatori la determinarea concentraţiei ionilor de Cu^{2+} prin titrare potenţiometrică cu EDTA.

Titrări potenţiometrice ale ionilor Cu^{2+}, folosind electrozi Cu^{2+} -selectivi

Electrozii membrană Cu^{2+} -selectivi s-au utilizat cu rezultate bune într-o serie de titrări potenţiometrice de complexare, în care participă ionii de Cu^{2+}.

În toate cazurile s-a realizat titrarea potenţiometrică a 20 c. ^{3} soluţie apoasă de $CuSO_4$ (10^{-3} M) cu soluţii apoase de EDTA (10^{-2}M), obţinîndu-se curbe de titrare bine definite, cu salt de potenţial cuprins între 140-150 mV pentru electrozii pe bază de complecşi simpli şi de 190-200 mV pentru electrozii pe bază de complecşi micşti.

Din analiza curbelor de titrare prezentate în figurile 1 şi 2 rezultă că, în cazul titrării ionului de Cu^{2+}, electrozii cu membrană pe bază de complecşi micşti dau salturi de potenţial mult mai mari, fiind astfel indicaţi pentru titrări din soluţii mai diluate, diluţiile putînd coborî pînă la 10^{-5} M.

Determinarea Cu^{2+} prin potenţiometrie directă în ape industriale

Au fost supuse analizei probe de apă provenite de la o staţie de epurare industrială, în care au fost determinate în prealabil concentraţiile de cupru şi nichel prin absorbţie atomică. În aceste probe a fost determinată concentraţia de cupru prin potenţiometrie directă, folosind electrodul Cu^{2+} -selectiv nr.3, cu membrană pe bază de complex mixt:

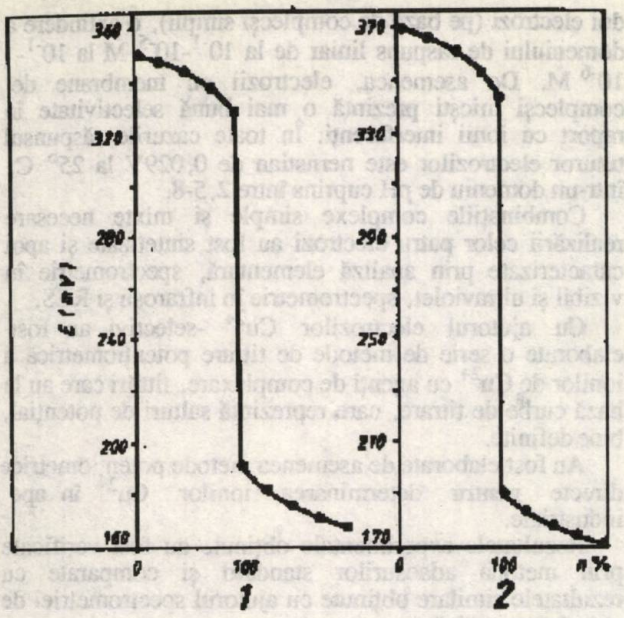


Fig. 1. Curbele de titrare potenţiometrică ale ionului Cu^{2+} cu EDTA folosind electrozi Cu^{2+} - selectivi pe bază de complecşi simpli, cu membrană de:

1 - $\left[(C_2H_5)_4N\right]_2$ [Cu(5-hidroxi...-6-tiobenzo-7,8-fenazină)$_2$];

2 - [Cu(2,3-diamino-1,4-naftochinonă)$_2$]

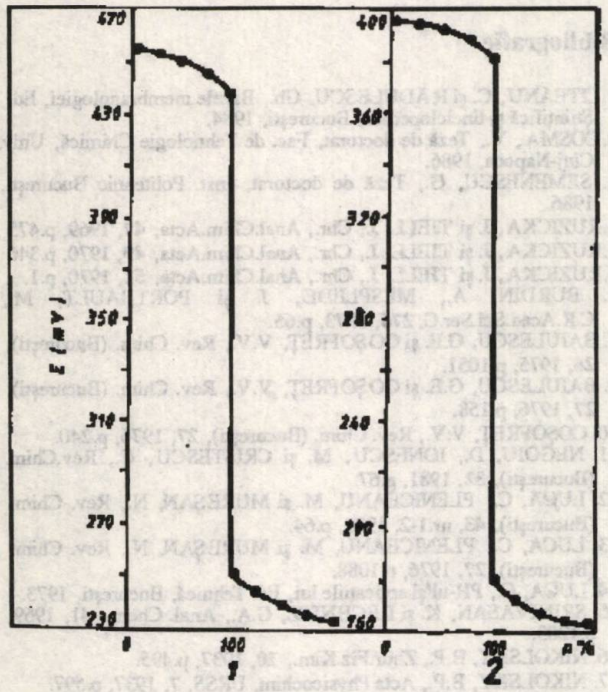


Fig. 2. Curbele de titrare potenţiometrică ale ionului Cu^{2+} cu EDTA folosind electrozi Cu^{2+} - selectivi pe bază de complecşi micşti, cu membrană de:

1 - $\left[Cu(NH_3)_2\right.$ (5-hidroxi-6-tiobenzo-7,8-fenazină)$\left.\right]$;

2 - $\left[Cu(NH_3)_2\right.$ (2,3-diamino-1,4-naftochinonă)$\left.\right]$

$\left[Cu(NH_3)_2\right.$ (5-hidroxi-6-tiobenzo-7,8-fenazină)$\left.\right]$

Electrodul extern de referinţă a fost de calomel saturat. Probele de apă supuse analizei fiind limpezi şi avînd *p*H-ul cuprins în limitele în care electrodul funcţionează fără interferenţa ionului de H^+, nu a fost necesară o prelucrare prealabilă a acestora.

Rezultatele determinărilor experimentale sînt prezentate în tabelul 3, în care, pentru comparaţie, pe lîngă valorile concentraţiile în Cu^{2+} exprimate în mg/l obţinute cu ajutorul electrodului Cu^{2+} -selectiv cu membrană lichidă, sînt prezentate şi valorile obţinute prin metoda spectrometriei de absorbţie atomică (SAA), atît pentru cupru cît şi pentru nichel.

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII IONILOR DE Cu^{2+} ÎN APE REZIDUALE

Proba nr.	Cu^{2+}, mg/l		Ni^{2+}, mg/l
	Potenţiometrie, cu electrodul Cu^{2+} – selectiv nr. 3	Metoda SAA	Metod· SAA
1	0,80	0,85	0,65
2	1,01	1,06	0,05
3	1,79	1,8	0,05
4	0,8	0,8	,15
5	1,42	1,6	0,20
6	1,01	1,2	0,25
7	,59	1,8	0,15
8	4,01	4,5	0,05
9	3,57	4,1	0,20
10	3,18	3,4	0,30
11	2,84	3,1	0,13
12	2,01	2,2	0,05
13	1,59	1,7	0,35
14	1,27	1,5	0,16
15	1,01	1,3	0,20
16	0,51	0,6	0,35

Se observă că valorile obţinute cu ajutorul electrodului-membrană Cu^{2+} -selectiv nu diferă de cele obţinute prin metoda SAA, pentru probele de apă industrială luată în studiu, concordanţa între ele fiind foarte bună. Rezultatele obţinute sînt în concordanţă cu valoarea constantei de selectivitate a electrodului Cu^{2+} - selectiv în raport cu ionul de Ni^{2+} (tabelul 1). În susţinerea avantajului folosirii metodei potenţiometrice cu electrodul Cu^{2+} -selectiv s-au verificat datele experimentale obţinute prin metoda adausurilor standard. În tabelul 4 sînt prezentate rezultatele acestor determinări.

La analiza prin comparaţie a celor două metode (metoda potenţiometrică şi metoda spectrometriei în absorbţie atomică), se observă că rezultatele obţinute prin metoda folosită sînt în bună concordanţă cu cele obţinute prin metoda SAA folosită în laboratoarele unităţilor industriale.

Prin urmare, electrozii Cu^{2+} -selectivi avînd membrane din soluţii de complecşi micşti în nitrobenzen, au fost utilizaţi cu rezultate bune la determinarea ionilor de Cu^{2+} din apele industriale.

Concluzii

Au fost realizaţi un număr de patru electrozi cu membrană lichidă selectivi pentru ionul de Cu^{2+}, cu membrane lichide constituite din soluţii în nitrobenzen ale unor combinaţii complexe simple sau mixte ale cuprului cu hidroxitioli şi diamine, pe suport de grafit.

Studiul acestor patru electrozi a dovedit caracteristici primare şi secundare favorabile utilizării practice a lor în determinările potenţiometrice directe şi în titrări potenţiometrice. Este de subliniat faptul că ultimii doi electrozi (a căror membrană este constituită pe bază de complecşi micşti) prezintă, în comparaţie cu primii doi electrozi (pe bază de complecşi simpli), o extindere a domeniului de răspuns liniar de la 10^{-1}-10^{-5} M la 10^{-1}-10^{-6} M. De asemenea, electrozii cu membrane de complecşi micşti prezintă o mai bună selectivitate în raport cu ionii interferenţi. În toate cazurile răspunsul tuturor electrozilor este nernstian de 0,029V la 25° C, într-un domeniu de *p*H cuprins între 2,5-8.

Combinaţiile complexe simple şi mixte necesare realizării celor patru electrozi au fost sintetizate şi apoi caracterizate prin analiză elementară, spectrometrie în vizibil şi ultraviolet, spectrometrie în infraroşu şi RES.

Cu ajutorul electrozilor Cu^{2+} -selectivi au fost elaborate o serie de metode de titrare potenţiometrică a ionilor de Cu^{2+} cu agenţi de complexare, titrări care au la bază curbe de titrare, care reprezintă salturi de potenţial, bine definite.

Au fost elaborate de asemenea metode potenţiometrice directe pentru determinarea ionilor Cu^{2+} în ape industriale.

Rezultatele experimentale obţinute au fost verificate prin metoda adaosurilor standard şi comparate cu rezultatele similare obţinute cu ajutorul spectrometriei de absorbţie atomică.

Metoda directă este exemplificată în lucrare prin determinarea cuprului în ape industriale cu conţinut de nichel, rezultatele fiind concordante cu cele obţinute prin spectrometrie de absorbţie atomică.

Concordanţa foarte bună a rezultatelor, simplitatea metodei şi preţul de cost redus al aparaturii necesare, recomandă metoda potenţiometrică directă pentru determinarea ionilor de Cu^{2+} în controlul apelor industriale.

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRII IONILOR DE Cu^{2+} ÎN APE REZIDUALE, FOLOSIND METODA ADAOSURILOR STANDARD

Proba nr.	Cu^{2+}, mg/l			
	Cu^{2+} iniţial prin metoda SAA	Adaus de Cu^{2+}	Total teoretic Cu^{2+}	Experimental Cu^{2+} cu electrodul Cu^{2+} – selectiv nr. 3
1	0,85	2	2,85	2,84
2	1,06	1	2,06	2,01
3	1,6	2	3,6	3,57
4	2,2	2	4,2	4,01
5	0,6	1	1,6	1,59

Bibliografie

1. LITEANU, C. şi RĂDULESCU, Gh., Bazele membranologiei, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1984.
2. COSMA, V., Teză de doctorat, Fac. de Tehnologie Chimică, Univ. Cluj-Napoca, 1986.
3. SEMENESCU, G., Teză de doctorat, Inst. Politehnic Bucureşti, 1986.
4. RUZICKA, J. şi TJELL, J., Chr., Anal.Chim.Acta, **47**, 1969, p.475
5. RUZICKA, J. şi TJELL, J., Chr., Anal.Chim.Acta, **49**, 1970, p.346
6. RUZICKA, J. şi TJELL, J., Chr., Anal.Chim.Acta, **51**, 1970, p.1.
7. BURDIN, A., MESPLEDE, J. şi PORTEAULT, M., C.R.Acad.Sci.Ser.C, **276**, 1973, p.65.
8. BAIULESCU, G.E. şi COŞOFREŢ, V.V., Rev. Chim. (Bucureşti), **26**, 1975, p.1051.
9. BAIULESCU, G.E. şi COŞOFREŢ, V.V., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, 1976, p.158.
10. COŞOFREŢ, V.V., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, 1976, p.240.
11. NEGOIU, D., IONESCU, M. şi CRISTESCU, C., Rev.Chim. (Bucureşti), **32**, 1981, p.67.
12. LUCA, C., PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **43**, nr.1-2, 1992, p.64.
13. LUCA, C., PLENICEANU, M. şi MUREŞAN, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **27**, 1976, p.1088.
14. LUCA, C., PH-ul şi aplicaţiile lui, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973.
15. SRINIVASAN, K. şi RECHNITZ, G.A., Anal. Chem., 41, 1969, p.1203.
16. NIKOLSKY, B.P., Zhur.Fiz.Kim., **10**, 1937, p.495.
17. NIKOLSKY, B.P., Acta Physicochim, URSS, 7, 1937, p.597.
18. CONTI, F. şi EISENMAN, G., Biophys.J., 6, 1966, p.227.

Intrat în redacţie: 5.VII.1990

ALECSANDRU PAVEL

Avarierea unui recipient cilindric vertical, cu funcţie de rezervor tehnologic, în circumstanţe de presurizare exterioară accidentală

C.Z. : 621.643.004.64

The circumstances of failure occuring in a vertical cylindric receiver, used as process tank, under accidental external pressure, at the end of a routine hydraulic pressure test are presented. The correlated analysis of the study worked out, on the bearing capacity availability, under inside vacum conditions, and the results obtained make possible the technical data-sheet of the causes and rendering evident the technical-economical steps to be taken, in order to eliminate them.

Появлене аварии у цилиндрического вертикалного сосуда в качестве технологического резервуара под внешнем сучайным давлением в конце обычного испытания гидравлического давления. Анализ коррелирования возможности несущей ёмкости внутреннего вакуума и результатов позволяет составление технического паспорта причин и технико-организационное выявление их уничтожения

Recipientul cilindric vertical, a cărui schiţă constructivă se redă în figura 1, *a* şi ale cărui date tehnice rezultă din tabelul 1, a fost integrat în platforma tehnologică a unei instalaţii de cauciuc butadienic (Brazi), avînd funcţia de rezervor sub presiune. *Ovalitatea* mantalei recipientului respectiv, identificată, conform PT-ISCIR [1], prin abaterea sa de la forma circulară, adică prin diferenţa dintre diametrele (măsurate la interior) maxim D_{max} şi minim D_{min} în oricare secţiune transversală, a avut valorile acceptate prin derogare $\Delta D = \Delta D_m = 8 \ldots 32$ mm, în treimea mijlocie (nivelurile 5...12 din fig.1, *b*) fiind sensibil depăşită valoarea admisibilă $\Delta D_a = 12$ mm (tab.1) inpusă prin proiect. În plus, unele dintre cupoanele de întregire a virolelor cilindrice au avut o *grosime de perete* $s_0 = 11$ mm $< s_1 =$ $= 12$ mm (tab.1), de asemenea admisă prin derogare. Se mai precizează că breviarul de calcul mecanic nu a avut în vedere verificarea la stabilitate elastomecanică în circumstanţe de presurizare exterioară sau vacuumare interioară, de altfel în deplină concordanţă cu stipulaţiile temei de proiectare.

Cu ocazia unei scadenţe ISCIR normale, au fost executate lucrările de rutină privind reviziile interioară (RI) şi exterioară (RE), după care s-a efectuat încercarea de presiune hidraulică (ÎPH), rezultatele finale fiind întru totul corespunzătoare.

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze – Ploieşti, Facultatea de Tehnologia Petrolului şi Petrochimie

În jurul orei 23.00, s-a dispus golirea gravitaţională a apei din rezervor, robinetul cu sertar (vana) Dn 150 de pe conducta de fund (*CF* în fig.1) urmînd a fi deschis 10...30%. Nu se cunoaşte ora cînd - în timpul nopţii - operatorii au îndeplinit această ultimă dispoziţie şi nu s-a putut stabili indubitabil nici măsura deschiderii vanei de golire a apei.

În jurul orei 5,00, au fost constatate şi consemnate următoarele:

- cîteva bufnituri (2...4), succedate la foarte mici intervale de timp, în zona rezervorului dat;
- distorsionarea prin colaps a mantalei rezervorului, aşa cum se ilustrează schematic în figura 1, *c* şi se redă fotografic în figura 2, *a*;
- întreruperea de la sine a golirii apei din rezervor, deşi vana Dn 150 a conductei de fund era parţial deschisă;
- rezervorul în discuţie nu fusese "aerisit", adică spaţiul său interior tehnologic nu se pusese în comunicaţie cu atmosfera - prin slăbirea şuruburilor sau chiar îndepărtarea capacului gurii de vizitare (manlocului) de la fundul superior, prin deblindarea unor ştuţuri/racorduri superioare etc. - înainte de iniţierea golirii sale gravitaţionale.

Între timp, colapsul s-a accentuat (fig. 2, *b*...*d*), dar fără zgomot, au mai avut loc unele „ţîşniri de apă", constituid etape sezoniere ale golirii gravitaţionale aleatoriu neechilibrate, iar în jurul orei 6.00 s-a ordonat slăbirea şuruburilor manlocului de pe fundul superior. Această ultimă lucrare a fost însoţită la început de sorbirea violentă şi puternic şuerată a aerului în incinta rezervorului, după care, cvasinstantaneu, s-a reamorsat, de la sine, golirea gravitaţională a apei rămase în rezervor. Mantaua recipientului (dar nu şi fundul elipsoidal superior) s-a dovedit ireversibil colapsată, aşa cum se vede în figura 2, *c*, fiindu-i definitiv compromise

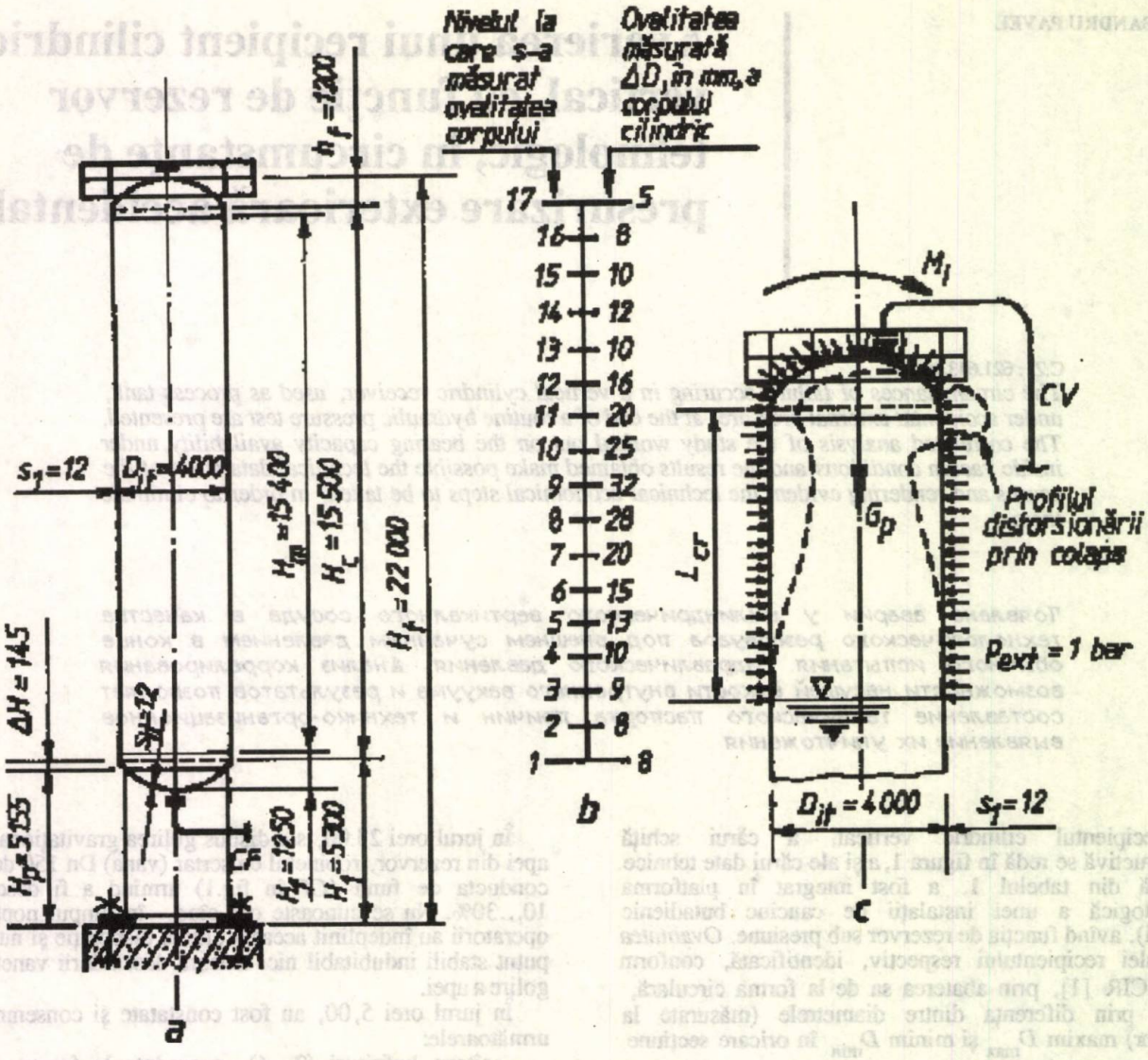


Fig. 1. Rezervorul cilindric vertical, tehnologic (Brazi), avariat prin colaps în circumstanţe de presurizare exterioară accidentală: *a* - schiţa constructivă a rezervorului; *b* - graficul ovalităţii măsurate $\Delta D = \Delta D_m = D_{max} - D_{min}$, în mm, a corpului cilindric propriu-zis; *c* - modelul fizic al generării colapsului; *CV* - conducta de vîrf care - în circumstanţe de colaps prin presurizare exterioară - a indus în sistem momentul încovoitor M_i; *CF* - conducta de fund prin care s-a evacuat (golit gravitaţional) apa din rezervor după încercarea de presiune hidraulică

virolele (toate) din treimea superioară şi cele (majoritatea) din treimea mijlocie.

În concordanţă cu notaţiile şi mărimile (cotele) dimensionale din figura 3, *a*, rezultă următoarele:

- înălţimea iniţială de umplere cu apă a sistemului recipientului, în condiţiile ÎPH, a fost $H_0 \approx 19{,}0$ m;

- la un moment oarecare, dat, nivelul apei din recipient notîndu-se prin *i*, înălţimea de umplere cu apă fiind H_i (în m) şi, deci, înălţimea de golire a apei fiind $h_i = H_0 - H_i$ (în m), viteza de golire gravitaţională a apei din recipient a fost $w_i = \sqrt{2gH_i}$, în m/s, aici g=9,81m/s^2 reprezentînd acceleraţia gravitaţională;

- dacă, la momentul nominalizat, aria secţiunii de golire prin *CF* a fost $A_i = x_i A_0 / 100$, în m^2, aici x_i reprezentînd ponderea procentuală (%) a deschiderii vanei de pe *CF*, iar A_0 - aria secţiunii de golire (100%) a *CF* la deschiderea completă a vanei sale, în m^2, atunci debitul cu care s-a efectuat golirea gravitaţională a apei din recipient a fost $Q_i = w_i A_i$, în m^3/s; evident, la x_i =100%, pentru care $A_i = A_0$, corespunde debitul $Q_i = w_i A_0$, de asemenea în m^3/s;

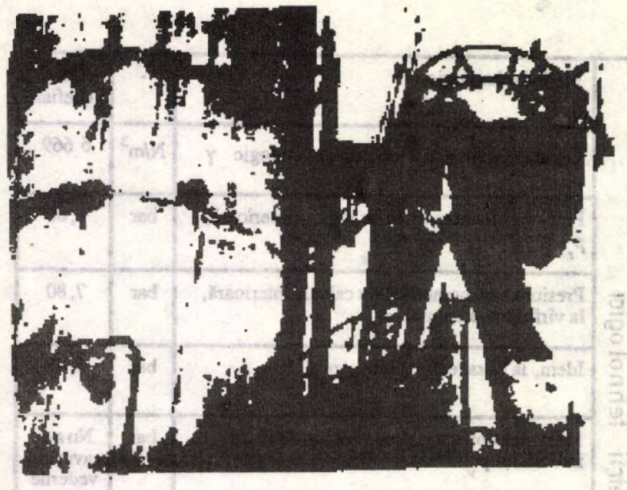
- capacitatea geometrică nominală a recipientului fiind V_0 = 200 m^3 (tab.1), incinta sa cilindrică echivalentă – cu diametrul interior tehnologic D_{it} = 4,0 m (tab. 1) - are înălţimea $H_e = V_0 / \left(\pi D_{it}^2 / 4\right) = 4\,200 / \pi \cdot 4{,}0^2 = 15{,}92$ m (fig. 3, *b*); prin urmare, se obţine $h_e = \left(H_e - H_c\right) / 2 = (15{,}92 - 15{,}50) / 2 = 0{,}21$ m, deci înălţimea echivalentă de golire a apei va fi $h_i' = \Delta h_i + h_e$, în m, unde $\Delta h_i = h_i - h_0$, de asemenea în m;

Tabelul 1

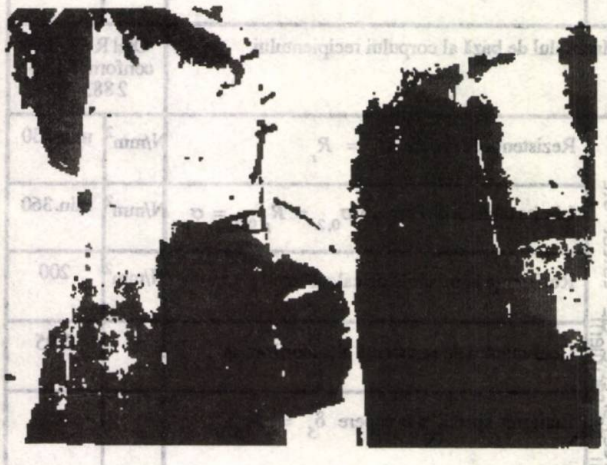
DATE TEHNICE PRIVIND RECIPIENTUL CILINDRIC VERTICAL, CU FUNCŢIE DE REZERVOR TEHNOLOGIC (FIG. 1), AVARIAT PRIN COLAPS ÎN CIRCIMSTANŢE DE PRESURIZARE EXTERIOARĂ ACCIDENTALĂ

Mărimea caracteristică, parametrul etc. şi notaţiile corespunzătoare		Uniăţi măsură	Valoarea sau altă menţiune
Tipul recipientului			Rezervor cilindric vertical tehnologic, rezemat pe picior fals, cu funduri elipsoidale
Capacitatea geometrică nominală V_0		m^3	200
Dimensiunile principale	Diametrul nominal Dn	mm	4000
	Diametrul interior tehnologic D_{it}	mm	4000
	Diametrul interior de calcul D_i	mm	4000
	Ovalitatea admisă $\Delta D_a = D_{max} - D_{min}$	mm	12
	Ovalitatea măsurată $\Delta D = \Delta D_m$	mm	8 ... 32
	Înălţimea corpului cilindric H_c	mm	15500
	Înălţimea mantalei cilindrice H_m	mm	15400
	Înălţimea totală a recipientului H_t	mm	22000
	Grosimea de calcul a peretelui mantalei s_m	mm	8,94
	Grosimea totală calculată a peretelui mantalei $s_{1m} = s_m + s_a$	mm	9,74
	Grosimea totală adoptată*) a peretelui mantalei şi fundurilor $s_1 = s_{1f}$	mm	12,00
	Adaosul de grosime pentru coroziune s_c	mm	0
	Adaosul constructiv de grosimea s_a	mm	3,06
	Grosimea izolaţiei termice a fundului inferior s_{iz}	mm	60
	Alte dimensiuni constructive	mm	V. fig. 1 şi 3
Parametrii tehnologici	Mediul tehnologic	-	Gaze lichefiate
	Greutate volumică a mediului tehnologic γ	N/m^3	6 669
	Presiunea manometrică de regim, interioară, p_r	bar	6,00
	Presiunea manometrică de calcul, interioară, la vîrful recipientului, p_{cv}	bar	7,80
	Idem, la baza recipientului, p_{cb}	bar	8,48
	Presiunea corespunzătoare vacumării interioare p_v	bar	Nu s-a avut în vederile proiectului
	Presiunea manometrică de încercare hidraulică p_{ih}	bar	9,75
	Temperatura de regim	°C	-30 ... +40
	Temperatura de calcul	°C	+50
Materialul de bază al corpului recipientului			Oţel R 52–6b, conform STAS 2883–76
Caracteristicile elastomecanice şi cele de calcul ale materialului corpului de recipient	Rezistenţa de rupere $\sigma_r = R_r$	N/mm^2	min. 530
	Limita tehnică de curgere $\sigma_{0,2} = R_{p0,2} = \sigma_c$	N/mm^2	min. 360
	Rezistenţa admisibilă de calcul σ_a	N/mm^2	200
	Coeficientul de rezistenţă al sudurilor φ	-	0,95
	Lungirea specifică la rupere $\delta_5 = A_5$:		
	Minimă	%	24
	Maximă	%	33
	De calcul	%	20
	Modulul de elasticitate longitudinal (modulul lui Young) E	N/mm^2	$2,04 \cdot 10^5$
	Coeficientul de contracţie transversală (coeficientul lui Poisson) μ	-	0,3
Masa metalică proprie a recipientului M		kg	31400
Greutatea echipamentului de vîrf al recipientului G_p (fig. 1, c)		kN	circa 27,5

*) Reprezentînd grosimea de perete minim admisă pentru mantalele cilindrice cu $Dn = D_{it} = D_i = 4000$ mm, conform breviarului de calcul (N.A.).

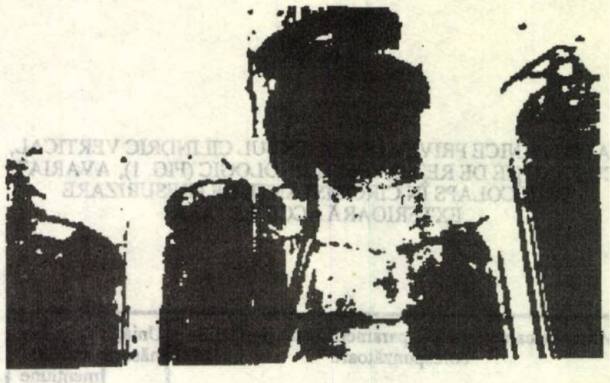


a



b

c



d

Fig. 2. Distorsionarea prin colapsul datorit vacuumării interioare (presurizării exterioare) a mantalei cilindrice a recipientului / rezervorului:
a - faza primară a colapsului propriu-zis; *b*, *c*, *d* - fazele postcolaps ale distorsionării mantalei

- volumul apei care, la momentul dat *i*, s-a golit din recipient fiind $V_i = \left(\pi D_{it}^2 / 4\right) h_i'$, în m^3, durata golirii pînă la momentul respectiv a apei din recipient a fost $\tau_i = V_i / Q_i$, în s, min sau h; aşadar, $\tau_i = V_i / w_i A_i = 100\, V_i / x_i\, w_i A_0$, respectiv $\tau_i = V_i / w_i A_0$ (cînd $x_i = 100\%$);

- la acelaşi moment *i*, presiunea hidrostatică p_i, corespunzătoare înălţimii de umplere H_i (în m), era $p_i = \gamma H_i$, în $N/m^2 \rightarrow$ Pa, aici $\gamma = 9\,807$ N/m^3 fiind greutatea volumică a apei din recipient.

Parametrii golirii gravitaţionale a apei din recipientul neaerisit se redau în tabelul 2, pentru cazul ipotetic al deschiderii complete (x_i =100%) a vanei conductei de fund şi în tabelul 3, pentru cazul real - cu H_i =10,0 m - al deschiderii parţiale (x_i =10...100%) a aceleeaşi vane. Se constată imediat că, în funcţie de ponderea procentuală x_i a deschiderii vanei aflate pe conducta de fund, durata golirii gravitaţionale a volumului de apă V_i =81,77 m^3, corespunzător pînă în momentul (H_i =10 m) blocării curgerii de la sine a apei din recipientul neaerisit, a putut fi de la 6 min 22s (pentru x_i =100%) pînă la 63 min 34s (pentru x_i =10%), în cazul cu x_i =30% rezultînd τ_i =21 min 12s.

În circumstanţe de vacuumare interioară, respectiv de presurizare exterioară, date fiind următoarele caracteristici dimensionale: $L_c = H_c + 2h_f / 3 = 15\,500 + 2 \cdot 1\,200 / 3 = 16\,300$ mm - lungimea de calcul a mantalei cilindrice (supuse peste tot la presiune exterioară); s_0 =11 mm - grosimea de calcul (minimă) a peretelui mantalei cilindrice şi $D_m = D_i + s_0 = 4\,000 + 11 = 4\,011$ mm - diametrul mediu de calcul al aceluiaşi perete al mantalei cilindrice..., dacă nu se ţine seama de abaterile ΔD_m de la forma geometrică etalon, atunci conform cu [1] rezultă:

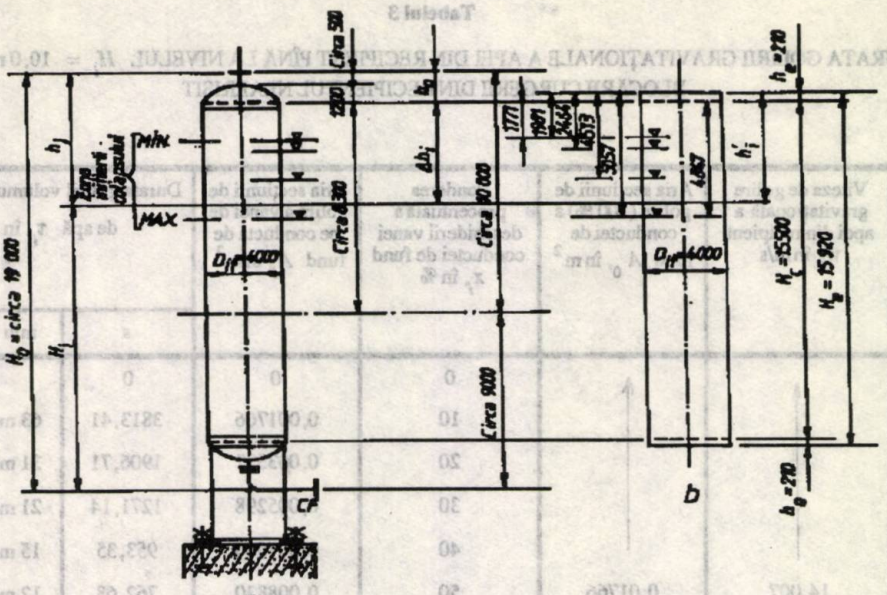


Fig. 3. Notaţiile şi mărimile (cotele) dimensionale reprezentative:
a - schiţa constructivă a rezervorului cilindric vertical;; *b* - incinta cilindrică echivalentă a recipientului / rezervorului cilindric vertical

Tabelul 2

PARAMETRII GOLIRII GRAVITAŢIONALE A APEI DIN RECIPIENTUL NEAERISIT ÎN CONDIŢIILE DESCHIDERII COMPLETE (x_i = 100%) A VANEI AFLATE PE CONDUCTA DE FUND

Nivelul i al apei din recipient	Înălţimea iniţială de umplere cu apă H_0, în m	Înălţimea de umplere cu apă la un anumit moment H_i, în m	Înălţimea de golire a apei la un moment dat $h_i = H_0 - H_i$, în m	Viteza de golire gravitaţională a apei din recipient $w_i = \sqrt{2gH_i}$, în m/s	Debitul de golire gravitaţională a apei din recipient $Q_i = w_i A_0$, în m^3/s	Presiunea hidrostatică corespunzătoare înălţimii de umplere $p_i = \gamma H_i$, în bar	Diferenţa de presiune (hidrostatică) faţă de presiunea atmosferică $\Delta p_i = p_i - p_a$, în bar	Înălţimea echivalentă de golire a apei la un moment dat $h_i = h_e + \Delta h_i$, în m	Diferenţa de înălţime de golire $\Delta h_i = h_i - h_0$, în m	Volumul apei golite la un moment dat din recipient $V_i = \left(\pi D_{it}^2/4\right) \cdot h_i'$ în m^3	Durata $\tau_i = V_i / Q_i$ a golirii volumului de apă V_i, în min şi s	Observaţii
0		19,0	0,0	19,308	0,341	1,86	0,86	-1,49	-	-	-	Recipientul
1		18,5	0,5	19,052	0,337	1,81	0,81	-0,95	-	-	-	nu este
2		17,3	$h_0 = 1,7$	18,424	0,325	1,70	0,70	$h_e = 0,21$	0	2,64	8 ... 9 s	aerisit
3		16,0	3,0	17,718	0,313	1,57	0,57	1,51	1,3	18,97	1 min 1 s	Începe
4		15,0	4,0	17,155	0,303	1,47	0,47	2,51	2,3	31,53	1 min 44 s	golirea
5		14,0	5,0	16,573	0,293	1,37	0,37	3,51	3,3	44,09	2 min 30 s	corpului
6		13,0	6,0	15,971	0,282	1,27	0,27	4,51	4,3	56,65	3 min 21 s	cilindric al
7		12,0	7,0	15,344	0,271	1,18	0,18	5,51	5,3	69,21	4 min 15 s	recipientului
8		11,0	8,0	14,691	0,259	1,08	0,08	6,51	6,3	81,77	5 min 16 s	neaerisit
9	Circa 19	10,0	9,0	14,007	0,247	0,98	-0,02	7,51	7,3	94,33	6 min 22 s	Apa nu mai curge din
10		9,0	10,0	13,288	0,235	0,88	-0,12	8,51	8,3	106,89	7 min 35 s	recipientul neaerisit

Notaţii: $g = 9,81\ m/s^2$ este acceleraţia gravitaţională; $A_0 = \pi d_0^2/4 = \pi \cdot 0,150^2/4 = 0,01766\ m^2$ – aria secţiunii de golire (100 %) a conductei de fund (*CF* în fig. 1), $d_0 = 150$ mm fiind diametrul tehnologic al conductei respective; $\gamma = 9\,807\ N/m^3$ – greutatea volumică a apei din recipient; $p_a = 1$ bar – presiunea atmosferică (absolută); $h_e = 0,21$ m – înălţimea echivalentă tehnologică a fundului elipsoidal; $\Delta h_i = h_i - h_0$, în m.

Tabelul 3

DATE PRIVIND DURATA GOLIRII GRAVITAȚIONALE A APEI DIN RECIPIENT PÎNĂ LA NIVELUL H_i = 10,0 m, CORESPUNZĂTOR BLOCĂRII CURGERII DIN RECIPIENTUL NEAERISIT

Volumul apei golite din recipient V_i, în m^3	Viteza de golire gravitațională a apei din recipient w_i, în m/s	Aria secțiunii de golire (100 %) a conductei de fund A_0, în m^2	Ponderea procentuală a deschiderii vanei conductei de fund x_i, în %	Aria secțiunii de golire a vanei de pe conducta de fund A_i, în m^2	Durata golirii volumului V_i de apă τ_i, în		Observații
					s	min și s	
↑	↑	↑	0	0	0	0	VÎ
			10	0,001766	3813,41	63 min 34 s	VPD
			20	0,003532	1906,71	31 min 42 s	VPD
			30	0,005298	1271,14	21 min 12 s	VPD
			40	0,007064	953,35	15 min 54 s	VPD
94,33	14,007	0,01766	50	0,008830	762,68	12 min 43 s	VPD
			60	0,010596	635,57	10 min 34 s	VPD
			70	0,012362	544,77	9 min 55 s	VPD
			80	0,014128	476,68	7 min 57 s	VPD
			90	0,015894	423,71	7 min 4 s	VPD
↓	↓	↓	100	0,017660	381,34	6 min 22 s	VD

Notații: VÎ – vana complet închisă; VPD – vana parțial deschisă; VD – vana complet deschisă

$$\frac{L_c}{D_i} = \frac{16\,300}{4\,000} = 4{,}075 < \sqrt{\frac{D_i}{2s_0}} = \sqrt{\frac{4\,000}{2.11}} = 13{,}484$$

și, în stadiul elastic, presiunea critică inferioară minimă $p_{\text{inf min}}$ este (pentru $E = 2{,}04 \cdot 10^6$ daN/cm^2):

$$p_{\text{inf min}} = 16{,}9 \cdot 10^{-6} E \frac{D_i}{L_c} \left(\frac{100\, s_0}{D_i}\right)^2 \sqrt{\frac{100\, s_0}{D_i}} =$$

$$= 16{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot 2{,}04 \cdot 10^6 \cdot \frac{4\,000}{16\,300} \cdot \left(\frac{100 \cdot 11}{4\,000}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{100 \cdot 11}{4\,000}} = 0{,}336 \text{ bar} = H_{\text{inf min}} = 3{,}36 \text{ m } H_2O. \quad (1)$$

Admințîndu-se a priori că $p_{\text{sup min}} = 1$ bar, din (1) se obține următoarea lungime critică $L_c \rightarrow L_{cr}$, în mm, a mantalei cilindrice în discuție:

$$L_{cr} = 16{,}9 \cdot 10^{-6} E \frac{D_i}{p_{\text{sup min}}} \left(\frac{100\, s_0}{D_i}\right)^2 \sqrt{\frac{100\, s_0}{D_i}} =$$

$$= 16{,}9 \cdot 10^{-6} \cdot 2{,}04 \cdot 10^6 \cdot \frac{4\,000}{1} \cdot \left(\frac{100 \cdot 11}{4\,000}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{100 \cdot 11}{4\,000}} = 5\,469 \text{ mm}, \quad (2)$$

astfel că:

$$L_{cr} = 5\,469 \text{ mm} < H_0 - H_9 = 19\,000 - 10\,000 = 9\,000 \text{ mm},$$

respectiv:

$$L_{cr} = 5\,469 \text{ mm} << H_0 - H_{\text{inf min}} = 19\,000 - 3\,360 = 15\,640 \text{ mm}.$$

Întrucît $n = 2$ (fig.2,a), presiunea critică superioară minimă este:

$$p_{\text{sup min}} = \frac{E}{4(1-\mu^2)} \left(\frac{2s}{D_m}\right)^3 = \frac{2.04 \cdot 10^6}{4 \cdot (1 - 0.3^2)} \cdot \left(\frac{2.11}{4\,011}\right)^3 = 0{,}092 \text{ bar}, \quad (3)$$

fiind diferită sensibil de cea $p_{\text{sup min}}$ determinată astfel (v. formula 4.144 în [2]):

$$p_{\text{sup min}} = \frac{1}{0.6525} p_{\text{inf min}} = \frac{0.366}{0.6525} = 0{,}515 \text{ bar}. \quad (4)$$

Aşadar, în condiţiile vacuumării sale interioare, ca urmare a golirii gravitaţionale a apei, recipientul neaerisit era susceptibil la colaps chiar în ipoteza mantalei cilindrice circulare netede lungi.

Operînd corecţia Pflüger pentru $2L_c / D_m = 2L_{cr} / D_m = 2 \cdot 5\,469 / 4\,011 = 2{,}73$ (v. fig 4.21 în [2]), se obţine:

$$\frac{p^{c}_{\sup \min}}{p_{\sup \min}} = 0{,}75,$$

deci:

$$p^{c}_{\sup \min} = 0{,}75\, p_{\sup \min} = 0{,}75 \cdot 0{,}515 = 0{,}386 \text{ bar} = 3{,}86 \text{ m } H_2O.$$

Cînd se ţine seama de abaterile ΔD_m (fig.1, *b*) de la forma geometrică etalon, deoarece:

$$\frac{s_0}{D_m} = \frac{11}{4\,011} = 0{,}0027 \quad \text{şi}$$

$$\frac{\max \Delta D_m}{s_0} = \frac{32}{12} = 2{,}677 >> 1{,}000,$$

rezultă (v. fig. 4.49 în [2]):

$$\frac{L_c}{D_m} = 1{,}1, \quad \text{deci } L_c = L_{cr} \geq 1{,}1\, D_m = 1{,}1 \cdot 4\,011 = 4\,412 \text{ mm}.$$

Potrivit normelor unice CAER (v. § 4.6.10 în [2]), riscurile colapsului prin vacuumare interioară, în stadiul comportării elastice a recipientului neaerisit, sînt inevitabile atunci cînd (pentru μ=0,3):

$$L_c = L_{cr} \geq 0{,}649 \frac{E}{p_c} D_i \left(\frac{s_0}{D_i}\right)^2 \sqrt{\frac{s_0}{D_i}} = 0{,}649 \cdot \frac{2.04 \cdot 10^6}{p_s} \cdot 4\,000 \cdot \left(\frac{11}{4\,000}\right)^2 \cdot \sqrt{\frac{11}{4\,000}} = \frac{2\,100}{p_s}, \text{ [mm]} \qquad (5)$$

aici p_s, în bar, reprezentînd presiunea exterioară maxim admisibilă pe considerente de stabilitate elastică. Valorile $L_c = L_{cr}$, corespunzătoare formulei (5) pentru diferite niveluri p_s de vacuumare interioară a recipientului în discuţie (fig.1, *c*), rezultă din tabelul 4.

Tabelul 4

CORELAREA MĂRIMILOR REPREZENTATIVE p_s, L_{cr}, L^{p}_{cr}, $V_{i(\leq 9)}$ ŞI $\overline{V}_{i(\leq 9)}$

Presiunea exterioară maximă in extremis admisibilă p_s, în bar	1,000	0,900	0,800	0,700	0,600	0,515	0,500	0,400	0,386	0,336	0,300	0,200	0,100
Lungimea critică $L_c = L_{cr}$, în mm	1403	1483	1577	1691	1831	1981	2011	2254	2295	2464	2610	3204	4543
Lungimea (de calcul) critică $L_c = L_{cr}$, în mm	2100	2333	2625	3000	3500	4078	4200	5250	5440	6250	7000	10500	21000
Presiunea de calcul $p_{i(\leq 9)}$, în bar abs.	1,000	1,100	1,200	1,300	1,400	1,485	1,500	1,600	1,614	1,664	1,700	1,800	1,900
Înălţimea echivalentă de golire $h'_{i(\leq 9)}$, în mm	7510	6827	6258	5777	5364	5057	5007	4694	4653	4513	4418	4172	3953
Volumul spaţiului vacuumat $V_{i(\leq 9)}$, în m^3	94,33	85,79	78,64	72,60	67,41	63,55	62,92	58,99	58,47	56,71	55,52	52,43	49,67
Indicatorul ponderii procentuale a spaţiului interior vacuumat $\overline{V}_{i(\leq 9)} = \frac{V_{i(\leq 9)}}{V_0} \cdot 100$, în %	47,165	42,895	39,320	36,300	33,705	31,775	31,460	29,495	29,235	28,355	27,760	26,215	24,835

Notînd cu $V_9 = 94,33\ m^3$ şi $p_9 = 1$ bar volumul spaţiului vacuumat al rezervorului şi, respectiv, intensitatea vacuumului din spaţiul nominalizat (adică intensitatea presiunii exterioare corespunzătoare), evident, ambele revenind unei înălţimi echivalente de golire $h'_9 = 7,51$ m (tab. 2) şi cu $V_{i\ (\le 9)}$, respectiv $p_{i\ (\le 9)}$, mărimile omonime pentru $h'_{i\ (\le 9)}$, conform legii Boyle-Mariotte rezultă:

$$p_9 V_9 = p_i V_i , \quad (i \le 9)$$

de unde se obţine:

$$V_i = V_9 \frac{p_9}{p_i} = \frac{\pi D_{it}^2}{4} h'_i \rightarrow$$

$$\rightarrow h'_i = \frac{4V_9}{\pi D_{it}^2} \left(\frac{p_9}{p_i}\right)$$

adică ($D_{it} \rightarrow m$; $p_i \rightarrow$ bar abs.):

$$h'_i = \frac{7.51}{p_i} , \quad (i \le 9) , \ [m]$$

valorile $h'_{i\ (\le 9)}$, astfel calculate, redîndu-se în tabelul 4.

În alternativa comportări inelastice a structurilor de tipul recipientului neaerisit, normele unice CAER recomandă următoarea presiune maxim in extremis admisibilă*) (v. formula 6.59 în [3] pentru $c_s = 1$):

$$p_s = \frac{2 s_0 \sigma_c}{D_i + 1.02 \frac{L_c^2 D_i^2}{s_0^3} \left(\frac{\sigma_c}{E}\right)^2} =$$

$$= \frac{2 \cdot 11 \cdot 360}{4\,000 + 1.02 \cdot \frac{4\,000^2 L_c^2}{11^3} \cdot \left(\frac{360}{2.04 \cdot 10^5}\right)^2} =$$

$$= \frac{7\,920}{4\,000 + 0.03818\, L_c^2} , \ [MPa]$$

pentru $L_c \rightarrow L_{cr}^p$ rezultînd (exponentul p semnifică domeniul comportării inelastice, respectiv domeniul plastic):

$$L_{cr}^p = \sqrt{\frac{7\,920 - 4\,000\, p_s}{0.03818\, p_s}} \qquad (6)$$

aici p_s se introduce în MPa $\rightarrow$ N/mm^2 şi L_{cr}^p se obţine în mm. Valorile L_{cr}^p, calculate cu formula (6), se regăsesc în tabelul 4 pentru $p_s = 0,100...\ 1,000$ bar $= 0,01...0,1$ MPa (N/mm^2), iar valorile caracteristice, corespunzătoare zonei (fig.3) în care s-a iniţiat colapsul (elastic şi /sau inelastic), sînt centralizate în tabelul 5.

*) Identificabilă pentru $c_s = 1$, cu presiunea critică corespunzătoare

Tabelul 5

VALORI CARACTERISTICE CORESPUNZĂTOARE ZONEI ÎN CARE S-A INIŢIAT COLAPSUL (ELASTIC ŞI / SAU INELASTIC)

Colaps	h'_i, în mm	h_i, în mm	H_i, în mm	w_i, în m/s	Q_i, în m^3/s, pentru $x_i = (A_i/A_0)$ 100, în %, egal cu					V_i, în m^3	τ_i, în min şi s, pentru x_i, în %, egal cu				
					10	30	50	70	100		10	30	50	70	100
Inelas-	1981	3471	15529	17,46	0,031	0,093	0,154	0,216	0,308	24,89	13'23"	4'28"	2'42"	1'56"	1'21"
tic	2464	3954	15046	17,18	0,030	0,091	0,152	0,212	0,303	30,96	17'12"	5'41"	3'24"	2'26"	1'43"
Elas-	4513	6003	12997	15,97	0,028	0,085	0,141	0,197	0,282	56,71	33'46"	11'8"	6'43"	4'48"	3'21"
tic	5057	6547	12453	15,63	0,028	0,083	0,138	0,193	0,276	63,55	37'50"	12'46"	7'41"	5'30"	3'51"

Formulele de calcul (fig. 3):

$$h'_i - h_e = \Delta h_i = h_i - h_0;\ H_i = H_0 - h_i;\quad Q_i = w_i A_i = \frac{x_i w_i A_0}{100};\ A_0 = \frac{\pi d_0^2}{4} = 0,01766\ m^2;$$

$$h_i = h'_i + h_0 - h_e;\quad w_i = \sqrt{2gH_i};\quad V_i = \frac{\pi D_{it}^2}{4} h'_i;\quad \tau_i = \frac{Vi}{q_i}$$

Analiza în corelare a studiului efectuat şi a rezultatelor evidenţiate, în lucrarea prezentată, permite următoarele constatări mai importante:

● colapsul mantalei cilindrice a recipientului neaerisit s-a datorit vacuumării sale interioare, respectiv presurizării sale exterioare uniforme în treimea superioară, iniţiindu-se pentru n=2 (ovalizare accentuată subită - fig.2, *a*) astfel:

- în stadiul inelastic /plastic, cînd $p_{ext} \rightarrow p_{max} \rightarrow p_{cr\ min}$ =0,336...0,515 bar şi $L_c = L^{p}_{cr}$ = 2 464... ...1 981 mm, frontiera superioară a zonei de colaps aflîndu-se la 1 771 mm sub conturul calotei fundului de sus (nivelul marcat MIN în fig.3, a);

- în stadiul elastic, cînd de asemenea, $p_{ext} \rightarrow p_{max} \rightarrow p_{cr\ min}$ = 0,336...0,515 bar, însă $L_c = L_{cr}$= 4 513... ...5 057 mm, frontiera inferioară a zonei de colaps aflîndu-se la 4 847 mm dedesubtul conturului calotei fundului superior (nivelul marcat MAX în fig.3, a);

- după toate aparenţele, colapsul plastic, localizat în partea cea mai de sus a mantalei cilindrice, l-a precedat pe cel elastic, materializat progresiv spre baza treimii superioare a mantalei cilindrice, cauzal acesta din urmă fiind chiar stimulat de primul prin şocul mecanoenergetic implicat de SALT;

● fără a fi determinante, abaterile de natura unor ovalităţi $\Delta D_m > \Delta D_a$ (tab.1), pe de o parte şi grosimea de perete a unor cupoane de întregire a virolelor s_0 = 11 mm < s_1 =12 mm, pe de altă parte, s-au constituit în circumstanţe tehnice favorizante ale cedării aşa-zise precoce, prin colaps; colapsul era iminent, însă, chiar dacă forma geometrică a mantalei cilindrice era tehnic perfectă, iar grosimea de perete s_1 =12 mm era peste tot aceeaşi, numai că survenirea sa ar fi fost oarecum întîrziată, momentul colapsului deplasîndu-se spre frontierele inferioare ($L^{p}_{cr} \rightarrow$ 2 464 mm şi, respectiv, $L_{cr} \rightarrow$ 5 057 mm) ale zonei de colaps;

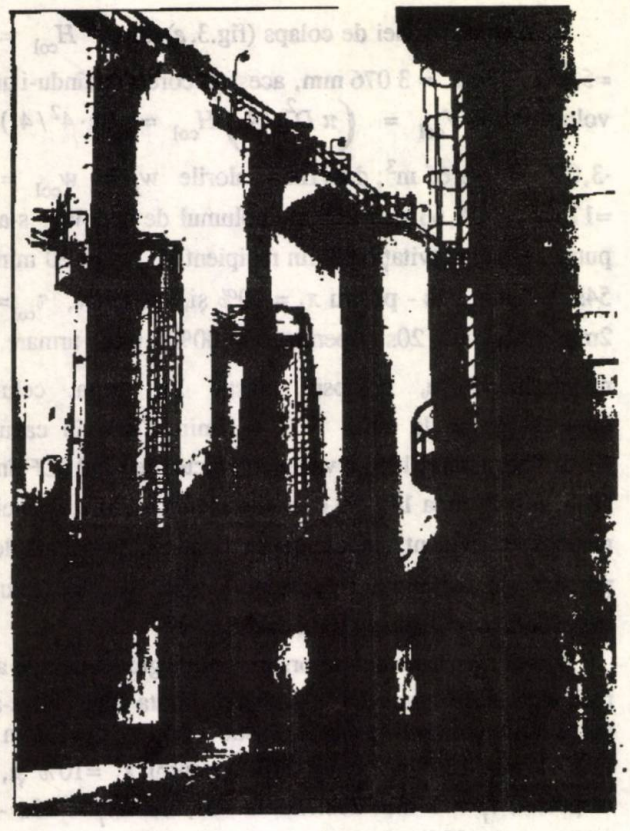
● odată ce el s-a produs, deci în stadiul postcolaps, colapsul plastic a fost accentuat prin efectul gravitaţional al sarcinii G_p (v. tab.1), deplasate în afara axei de revoluţie a recipientului şi prin acţiunea momentului încovoietor M_i, datorit prezenţei conductei de vîrf (*CV* în fig.1, *c*), ceea ce în mod concludent se ilustrează prin imaginile din figura 2, *c-d*;

● înălţimea zonei de colaps (fig.3, *a*) a fost H_{col} = =5 057 - 1 981 = 3 076 mm, acesteia corespunzîndu-i un volum de apă $V_{col} = \left(\pi D^2_{it}/4\right) H_{col} = (\pi \cdot 4^2/4) \cdot$ ·3,076 = 38,65 m^3; date fiind valorile $w_i = w_{col}$ = =17,46 ... 15,63 m/s (tab.5), volumul de apă V_{col} s-a putut evacua gravitaţional din recipient în τ_{col}=20 min 54s...23 min 21s - pentru x_i = 10% şi, respectiv, τ_{col}= 2min 6s...2min 20s - pentru x_i=100%; prin urmare, materializîndu-se, colapsul elastic i-a urmat celui inelastic/plastic la circa 147s = 2min 27s - în cazul deschiderii numai 10% a vanei conductei de fund (*CF* în fig.3, *a*) şi la circa 14s - în cazul deschiderii 100% a vanei respective; evident, în asemenea condiţii, posibilităţile practice de evitare a colapsului elastic, ulterior celui inelastic/plastic, erau cu totul excluse;

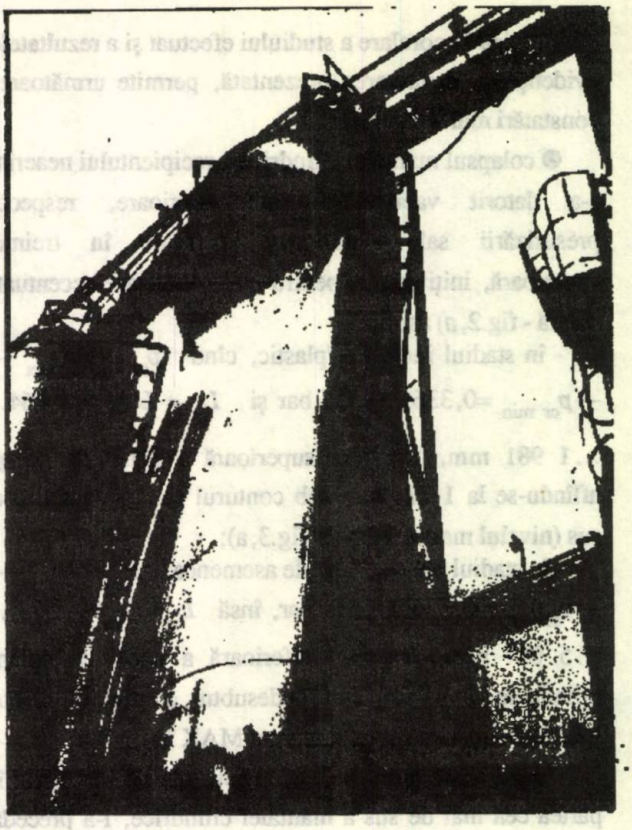
● faţă de momentul amorsării golirii gravitaţionale a recipientului/rezervorului în discuţie, durata după care s-a putut iniţia colapsul inelastic/plastic a fost τ_i=13min 23s...17min 12s, cu $\Delta\tau_i$ = 220s - pentru x_i =10% şi, respectiv, τ_i = 1 min 21s...1min 43s, cu $\Delta\tau_i$ = 22s - pentru x_i =100%, iar durata materializării colapsului elastic a avut valorile τ_i=33min 46s...37min 50s, cu $\Delta\tau_i$ =244s - pentru x_i = 10% şi coresunzător, τ_i = 3min 21s...3min 51s, cu $\Delta\tau_i$ = 30s - pentru x_i = 100%; prin urmare, faţă de momentul de referinţă, colapsul inelastic/plastic a putut deveni efectiv în numai 22...220 s, în alternativele cu x_i =100...10%, iar cel elastic i-a urmat, devenind de asemenea efectiv în numai 30...244 s, bineînţeles, în aceleaşi alternative x_i=100...10%; practic, aceste din urmă rezultate dovedesc inutilitatea oricărei tentative*) de blocare a fenomenelor de colaps (mai ales inelastic/plastic) în apropierea punctului de bifurcare.

Este, deci, evident că avarierea prin colaps a recipientului cilindric vertical în cauză (fig.1 şi tab.1) nu s-ar fi putut produce, dacă se evitau a priori circumstanţele presurizării sale exterioare accidentale, respectiv dacă se asigura aerisirea spaţiului său tehnologic şi aceasta prin punerea în comunicaţie nemijlocită cu atmosfera, bineînţeles, înainte de amorsarea golirii gravitaţionale a apei din incintă. Din păcate, relativ recent, o avarie perfect similară (fig.4) a avut loc pe platforma tehnologică a unei instalaţii de cauciuc (Oneşti).

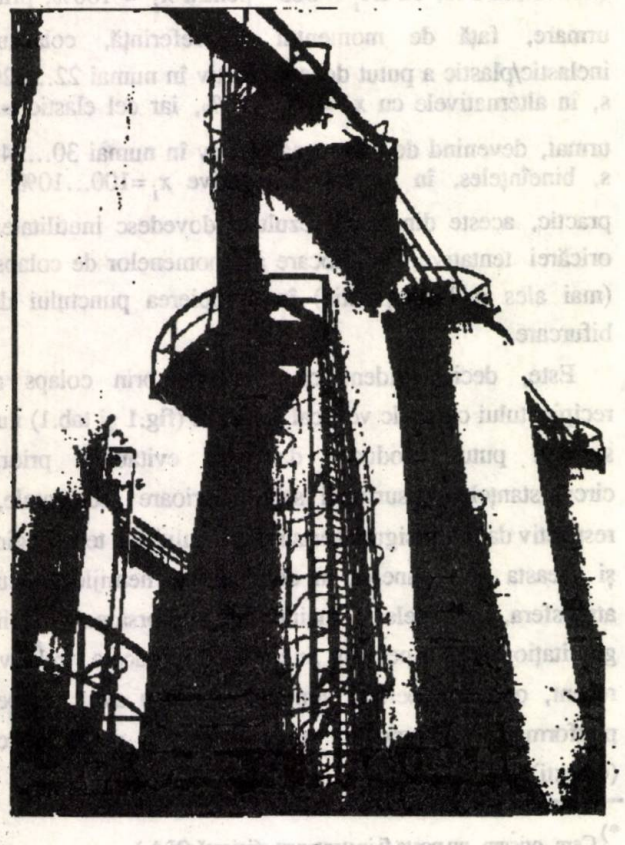
*) Care, oricum, nu poate fi instantaneu eficientă (N.A.)



a



c



b

Fig. 4. Rezervorul cilindric vertical, tehnologic (Onești), de asemenea avariat prin colaps în circumstanțe de presurizare exterioară accidentală: *a* - vederea de ansamblu; *b*, *c* - vederile de detaliu; $D_{it} = Dn = 4\,000$ mm; $H_t = 18\,000$ mm; $s_1 = s_{1f} = 12$ mm; $p_{cv} = 7,8$ bar; temperatura de regim: -30° C ... +50° C; materialul de bază: R 52.7b - pentru manta (virole) și R 52.7a - pentru funduri; mediu tehnologic - fracția C4; capacitatea geometrică - 202 498 l

Bibliografie

1. x x x - Prescripții tehnice pentru proiectarea, execuția, instalarea, exploatarea, repararea și verificarea recipientelor stabile sub presiune. C4-83, Colecția ISCIR, Ediție oficială. București, 1984.
2. PAVEL, A., Elastostabilitatea recipientelor cilindrice. București, Ed. Academiei, 1983 (premiul „Traian Vuia" al Academiei Române).
3. PAVEL, A. - Stabilitatea recipientelor. București, Ed. Academiei, 1985.

Intrat în redacție: 30.VII.1989

ŞTEFAN TEODORESCU
VIOREL NICOLAE
AURA LĂZĂRESCU

Analiza constructiv–funcţională a supapelor de respiraţie pentru rezervoarele de presiune medie.

Proiectarea unei supape realizabilă în România.

C.Z.: 531.8:66.01

This study presents a new approach over a mechanical spring breather valve which can be used at medium pressure storage tanks for products having vapor presures up to 10000 mm water column in overpressure conditions and providing protection in vacuum conditions under very small values (10^2-10^3 mm water column).

Представлятся оригиналъный вид механического клапана дыхания с пружиной, исполъзуемый в баке среднего давления накопления веществ с паровом напряжением до 10000 мм кол H_2O в условии перенатряжения, обеспечивающий защиту в вакуумных условиях чрезвычайно низких значений (10^2-10^3ммколH_2O)

Rezervoarele de medie presiune sînt similare celor utilizate pentru depozitarea atmosferică, folosite la stocarea produselor albe.

Componenţa ansamblului de armături, denumirea, amplasarea şi scopul funcţional-tehnologic al acestora sînt indicate în STAS 6578-62. Calculul de dimensionare se execută, în funcţie de tipul armăturii, cu metode specifice de calcul, expuse detaliat în [1].

1. Parametrii funcţionali ai armăturilor sistemului respirator, caracteristic rezervoarelor de medie presiune

În cazul rezervoarelor de medie presiune se stochează produse albe cu tensiuni de vapori la limita superioară, acoperind, în condiţii de expiraţie, domeniul (0,005-0,1) MPa, iar în condiţii de inspiraţie, domeniul (1,5-5). 10^{-3} MPa. Această discrepanţă dintre valorile în condiţii de expiraţie a vaporilor (h_g) şi inspiraţie a aerului (h_v), face ca rezolvările constructive utilizate pentru echipamentul respirator să fie diferite. Această afirmaţie se bazează pe faptul că pentru suprapresiunea h_g = (0,01-0,1) MPa funcţionarea să fie realizată pe alte principii funcţionale decît cele aplicate în cazul rezervoarelor atmosferice.

În acelaşi timp, nivelul scăzut al vacuumului (acoperind domeniul h_v = (1-5).10^{-3} MPa) nu este posibil de realizat în condiţiile unui nivel foarte ridicat de etanşeitate, decît folosind principiul supapelor mecanice de respiraţie, tip I.P.G.

Dr. ing. VIOREL NICOLAE şi ing. LĂZĂRESCU AURA, Institutul de Petrol şi Gaze – Ploieşti

Dat fiind condiţiile de amplasare a rezervoarelor de medie presiune, în parcurile de rezervoare din rafinării, depozite intermediare din schelă etc., rezultă, evident, necesitatea ca supapele de respiraţie să fie de tipul cu acţionare locală, fără a necesita impulsuri din exterior.

De asemenea, dat fiind valoarea ridicată în condiţii de expiraţie, h_g = 0,1-1 bar, cerinţele atît pentru circuitul de expiraţie cît şi pentru cel de inspiraţie impun un nivel de etanşeitate foarte ridicat şi fidel.

Această cerinţă nu poate fi realizată decît asigurînd etanşeitatea pe scaun prin intermediul unei supape cu membrană, cu obturaţie totală, încărcată prin forţe cu valori corespunzătoare, dezvoltate prin intermediul unui element elastic. Pentru a corespunde acestor cerinţe, rezolvările funcţional-constructive trebuie să fie diferite.

Recurgerea la două supape specializate, pentru expiraţie în condiţii de suprapresiune şi inspiraţie în condiţii de vacuum, constituie o rezolvare atît neeconomică cît şi netehnică în condiţii de exploatare. Datorită acestor cerinţe se propune adoptarea unei supape cu dublu circuit, de expiraţie-inspiraţie.

Se precizează că o astfel de supapă de respiraţie, caracterizată prin dublă funcţie, prin valori atît de diferite pentru presiunile de inspiraţie şi expiraţie, în construcţie monobloc, cu acţionare locală, nu a fost proiectată, respectiv, realizată în România, şi nici nu se găseşte în exploatare, adusă din import.

2. Conceperea unei supape de respiraţie

Ţinînd seama de parametrii funcţionali de exploatare şi condiţiile impuse în cazul rezervoarelor de medie presiune s-a conceput, cu caracter propriu lucrării întocmite, o supapă de respiraţie, care satisface cerinţele de bază prezentate detaliat în cele ce urmează.

2.1. Cerinţe funcţionale. Rezolvări constructive

Cerinţe funcţionale

a) Armătura este de tipul - supapă unică bifuncţională cu două circuite unul de expiraţie, de înaltă presiune, şi unul de inspiraţie, de joasă presiune.

b) Armătura este din punct de vedere funcţional-constructiv de tip mixt: mecanică cu etanşare realizată cu tensiune elastică pentru circuitul de expiraţie (suprapresiune) şi mecanică gravitaţional pentru circuitul de inspiraţie (vacuum).

c) Pentru asigurarea unei înalte etanşeităţi a circuitului de expiraţie, etanşarea se face prin intermediul unei membrane elastice realizată dintr-un material rezistent la produse petroliere, de grosime 0,7 mm şi presată, în raport cu scaunul, printr-un arc cilindric.

d) Pentru asigurarea etanşeităţii se foloseşte pentru scaune şi, în acest caz, varianta inelelor de etanşare tip cuţit.

e) Circuitul de inspiraţie, asigurînd funcţionarea în condiţii de vacuum, este de tipul cu un singur sens, permiţînd admisia aerului din exterior, cu sens de parcurgere axial descendent, în raport cu circuitul de expiraţie care este definit de sensul de parcurgere axial-ascendent.

Rezolvarea constructivă

Supapa se compune din trei subansambluri (fig.1) şi anume:

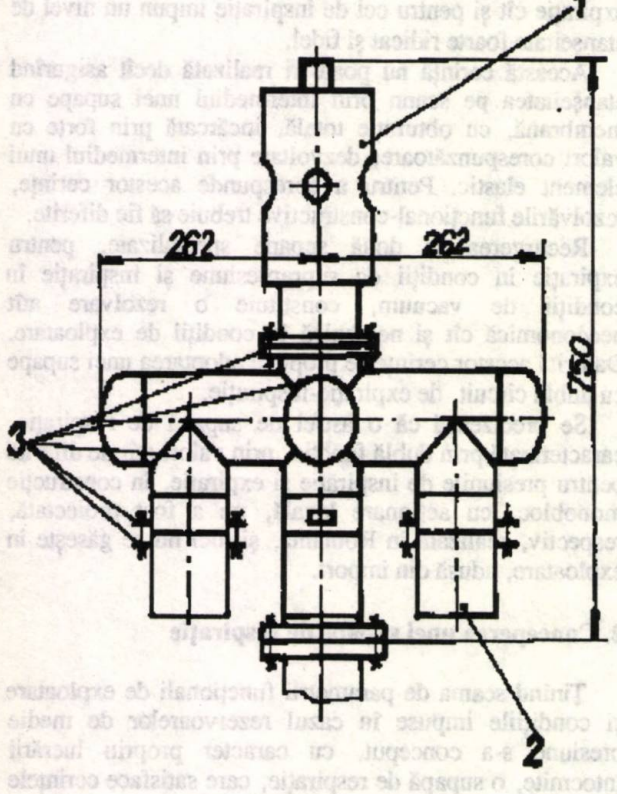


Fig. 1. Ansamblul supapei

- subansamblul circuitului de suprapresiune de tip constructiv propriu noii supape propuse (subansamblul *1*);
- subansamblul circuitului de vacuum, de tipul supapelor mecanice tip SMR - I.P.G. (subansamblul *2*);
- subansamblul port-supapă şi de conectare la racordul rezervorului (subansamblul *3*).

Materialele folosite în construcţie sînt de tip obişnuit, din oţel carbon, cu următoarele excepţii: pentru subansamblul *1*, gurile la scaunul tip cuţit, reper *1.5* şi membranele de etanşare reper *1.25*, pentru subansamblul *2*, toate reperele legate de clapetă şi scaunul tip cuţit (reper *2.3*; *2.4*; *2.7*; *2.8*; *2.9*; *2.10*; *2.12*;*2.13*;*2.17*).

Rezolvările constructive pentru cele trei subansambluri sînt prezentate în cele ce urmează.

Se precizează totodată că supapa s-a realizat în construcţie sudată, din laminate (tablă, material tubular, bare circulare şi hexagonale).

2.2. Descrierea funcţional-constructivă pentru subansamblul circuit de suprapresiune expiraţie gaze (1)

Subansamblul este reprezentat în schema din figura 2.a şi include reperele *1.1* ÷ *1.29*. Cu referire la notaţiile din figura 2.a, funcţionarea supapei, în condiţii de expiraţie prin subansamblul de suprapresiune, poate fi definită astfel:

Gazele din rezervor, sub presiune, debuşează prin racordul rezervorului şi subansamblul *3* în ţeava interioară (reper *1.1*).

Acţionînd pe suprafaţa interioară a membranei (reper *1.25*) în limita diametrului clapetei (reper *1.21*) se dezvoltă forţa hidrostatică Fp, care deplasează clapetele şi membrana de pe scaunul cuţit (reper *1.5*; *1.6*) şi debuşează în secţiunea inelară dintre reperele *1.1* şi *1.3*. Rotindu-se în jos cu 180° şi schimbînd direcţia la 90°, în secţiunea *E-E*, gazele sînt evacuate în atmosferă prin cele 4 orificii de diametru d_a, practicate în reperul *1.3*.

Etanşeitatea membranei (reper *1.25*) în raport cu scaunul tip cuţit (reper *1.5*; *1.6*) se asigură prin tensiunea elastică a resortului (reper *1.24*) înglobat în caseta mobilă, realizată din reperele (*1.20*; *1.21*; *1.22*; *1.23*), a cărei deplasare axială de tip telescopic se reglează prin şurubul (*1.16*), fixat în capacul (*1.9*), prin înşurubare în piuliţa (*1.18*). Asigurarea menţinerii forţei de tensionare a arcului, şi protecţia împotriva eventualelor deşurubări se realizează prin intermediul reperelor (*1.15*; *1.16*; *1.17*). Accesul la toate amenajările interioare se realizează prin intermediul asamblării demontabile cu flanşă, alcătuită din reperele (*1.11*; *1.12* şi *1.13*). În schiţa din figura 2b este reprezentat cu săgeţi sensul de curgere a debitului de gaze în condiţii de expiraţie.

Pentru protecţia împotriva colmatării, orificiile de evacuare de diametru d_a, practicate în corpul (*1.3*), sînt prevăzute cu grile (reper *1.27*), fixate prin ansamblul de repere (*1.26*; *1.28*; *1.29*).

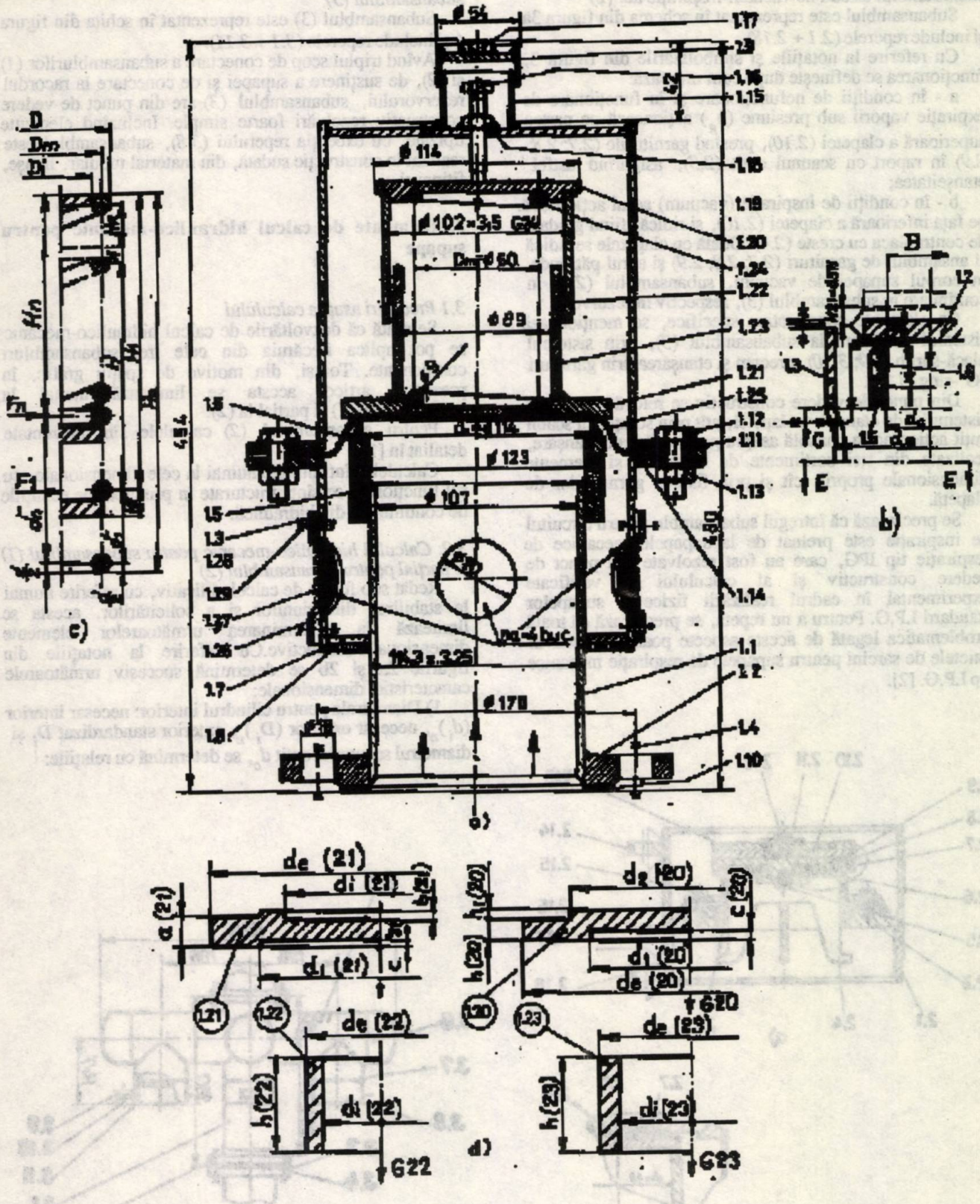


Fig. 2. Subansamblul casetă de expirație

2.3 Descrierea funcţional-constructivă pentru subansamblul circuit de vacuum-inspiraţie aer (2)

Subansamblul este reprezentat în schema din figura 3a şi include reperele (*2.1 + 2.18*).

Cu referire la notaţiile şi simbolizările din figura 3, funcţionarea se defineşte după cum urmează:

a - în condiţii de nefuncţionare şi în funcţionare de expiraţie vaporii sub presiune (h_g) acţionează pe partea superioară a clapetei (*2.10*), presînd garniturile (*2.7*; *2.8*; *2.9*) în raport cu scaunul cuţit (*2.3*), asigurînd astfel etanşeitatea;

b - în condiţii de inspiraţie (vacuum) aerul acţionează pe faţa inferioară a clapetei (*2.10*), şi ridică, fiind ghidată de contraplaca cu creste (*2.4*). Odată cu clapetele se ridică şi ansamblul de garnituri (*2.7*; *2.8*; *2.9*) şi aerul pătrunde în corpul supapei de vacuum, subansamblul (*2*) şi în continuare în subansamblul (*3*), respectiv în rezervor.

Ca elemente constructive specifice, se menţionează sistemul de fixare la subansamblul (*3*), prin sistemul placă-şurub (*3.9*; *3.10*), precum şi etanşarea prin garnituri "O"-ring (*3.11*).

Din punct de vedere constructiv se relevă rezolvarea sistemului de etanşare a clapetei, atît prin soluţia cu scaun cuţit acţionînd în consolă asupra garniturilor de etanşare, realizate din trei sortimente de materiale şi elemente dimensionale proprii, cît şi prin fixarea garniturilor de clapetă.

Se precizează că întregul subansamblu pentru circuitul de inspiraţie este preluat de la supapele mecanice de respiraţie tip IPG, care au fost rezolvate din punct de vedere constructiv şi al calculului şi verificate experimental în cadrul realizării fizice a supapelor standard I.P.G. Pentru a nu repeta, se precizează că toată problematica legată de aceste aspecte poate fi găsită în caietele de sarcini pentru supapele de respiraţie mecanice tip I.P.G. [2].

2.4 Descrierea funcţional-constructivă pentru subansamblul (3)

Subansamblul (3) este reprezentat în schiţa din figura 4 şi include reperele (*3.1 + 3.11*).

Avînd triplul scop de conectare a subansamblurilor (*1*) şi (*2*), de susţinere a supapei şi de conectare la racordul rezervorului, subansamblul (*3*) are din punct de vedere constructiv rezolvări foarte simple. Incluzînd elemente tipizate, cu excepţia reperului (*3.8*), subansamblul este realizat în construcţie sudată, din material tubular, flanşe, fitinguri.

3. Elemente de calcul hidraulico-mecanic pentru supape

3.1 Precizări asupra calculului

Se arată că dezvoltările de calcul hidraulico-mecanic se pot aplica fiecăruia din cele trei subansambluri componente. Totuşi, din motive de spaţiu grafic, în prezentul articol acesta se limitează numai la subansamblul (*1*) şi parţial la (*2*).

Pentru subansamblul (*2*) calculele sînt prezentate detaliat în [1].

Calculele sînt limitate numai la cele dimensionale, cu rol funcţional, ce sînt structurate în principal pe ecuaţiile de continuitate din hidraulică.

3.2. Calculul hidraulico-mecanic pentru subansamblul (1) şi parţial pentru subansamblul (2)

Redat sub formă de calcul aplicativ, cu referire numai la stabilirea dimesiunilor şi a solicitărilor, acesta se limitează la determinarea următoarelor elemente dimensional-constructive.Cu referire la notaţiile din figurile 2a şi 2b se determină succesiv următoarele caracteristici dimensionale:

1) Diametrele pentru cilindrul interior: necesar interior $(d_i)_n$, necesar exterior $(D_i)_n$, exterior standardizat D_i şi diametrul scaunului cuţit d_c, se determină cu relaţiile:

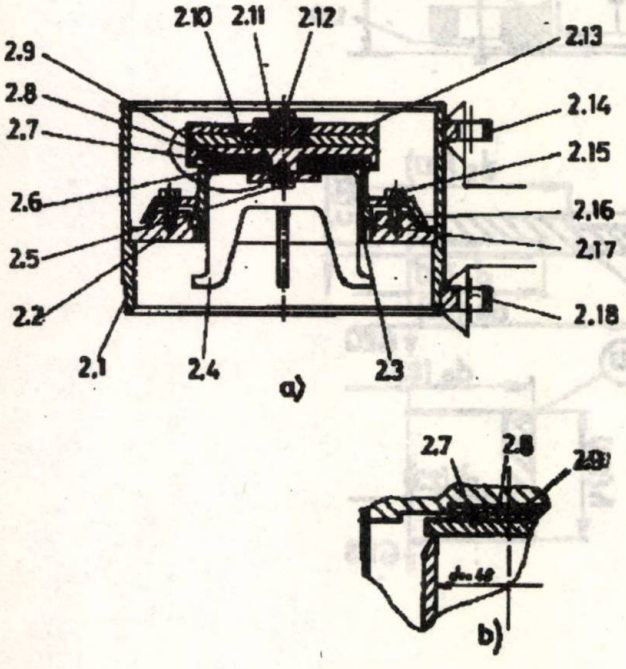


Fig. 3. Subansamblul casetă vacuum (inspiraţie)

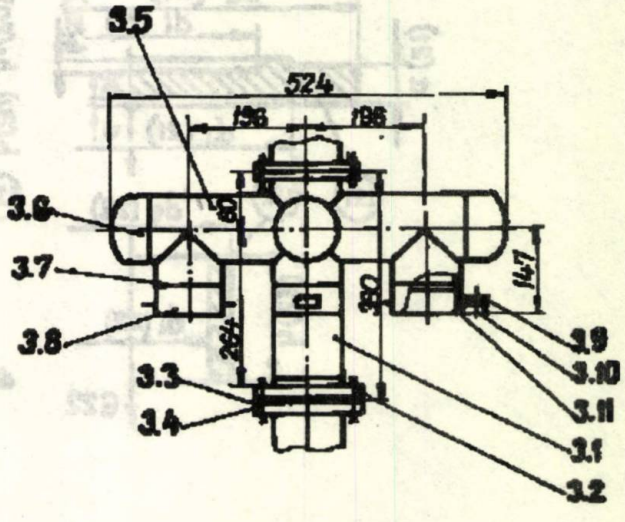


Fig. 4. Subansamblul corp supapă

$$\begin{aligned} (d_i)_n &\cong 0{,}1\, D_n \\ (D_i)_n &= (d_i)_n + 2s_i \\ D_i &\geq (D_i)_n \\ d_c &= D_i \end{aligned} \qquad (1)$$

unde s_i este grosimea peretelui țevii.

2) Diametrul interior al țevii exterioare d_e (reper *1.3*) se determină aplicînd pentru secțiunile *A-A* și *C-C* (vezi fig.2b) legea continuității:

$$\frac{\pi}{4}\left[d_e^2 - (d_c + 2s_c)^2\right] = \frac{\pi}{4} d_c^2$$

rezultînd:

$$d_e^2 = 2\,d_c^2 + 4\,d_c \cdot s_c + 4\,s_c^2 \qquad (2)$$

sau:

$$d_e = \sqrt{2\,d_c^2 + 4\,d_c \cdot s_c + 4\,s_c^2}$$

3) Diametrele exterioare necesare $(D_{13})_n$, standardizat (D_{13}), grosimile: necesară $(s_{13})_n$ și standardizată (s_{13}) pentru reperul (*1.3*) se determină cu relațiile:

$$\begin{aligned} (D_{13})_n &= d_e + 2\,s_{13} \\ D_{13} &\geq (D_{13})_n \\ S_{13} &= (D_{13} - d_e) \cdot 0{,}5 \\ s_{13} &\geq (s_{13})_n \end{aligned} \qquad (3)$$

4) Înălțimea de ridicare (H) a clapetei și a membranei elastice, în raport cu scaunul cuțit, se determină din condiția de continuitate a debitului cu relația:

$$H \cdot \pi d_c = \frac{\pi}{4} - d_c^2$$

unde:

$$H = 0{,}25\, d_c \qquad (4)$$

5) Diametrele orificiilor de admisie (d_a) se determină aplicînd același concept (legea continuității debitului) conform dezvoltărilor:

$$\frac{\pi}{4} d_a^2 n_a k_a = \frac{\pi}{4} d_c^2$$

și explicitat:

$$d_a = \frac{d_c}{\sqrt{n_a \cdot k_a}} \qquad (5)$$

unde k_a este coeficientul de obturare prin grilă, determinat cu relația:

$$k_a = \frac{t_s^2 + d_s^2 - 2\,t_s d_s}{t_s^2}$$

în care:

t_s este pasul sîrmei grilei, mm;

d_s - diametrul sîrmei grilei, mm;

n_a - numărul de orificii circulare practicate în reperul *1.3*.

6) Calculul numărului de circuite de inspirație funcționînd în paralel: necesar $(n_v)_n$ și efective (n_v).

În acest sens, se consideră următoarele:

- Debitul de expirație (Q_g) este egal cu debitul de inspirație (Q_v);

- Diametrul scaunului cuțitului (d_v) - figura 3b - are dimensiunile conform elementelor tipizate ale supapelor mecanice tip I.P.G., funcție de diametrele nominale respective.

- Aplicarea conceptului principiului continuității debitului duce la:

$$(n_v)_n \cdot \frac{\pi\, d_v^2}{4} = \frac{\pi}{4} d_c^2$$

unde:

$$(n_v)_n = \frac{d_c^2}{d_v^2} \qquad (6)$$

se acceptă:

$$n_v = \left[(n_v)_n\right] + 1 \qquad (7)$$

în care n_v semnifică partea întreagă.

7) Calculul greutăților care condiționează dimensionarea arcului - cu referire la detaliile din figura 2c - (elementele dimensionale greutățile sînt simbolizate prin indicii reperelor) se face ținînd seama de următoarele formule:

a) Greutatea clapetei

$$G_{(21)} = 62{,}8 \cdot 10^{-6} \left[d_{e(21)}^2 \cdot a_{(21)} - d_{i(21)}^2 \cdot b_{(21)} - d_{I(21)}^2 \cdot c_{(21)}\right] \qquad (8)$$

b) Greutatea discului de reglare

$$G_{(20)} = 62,8 \cdot 10^{-6} \left\{ d^2_{e(20)} \cdot h_{(20)} - \right.$$

$$\left. - \left[\left(d_e^2 - d_2^2 \right) \cdot h_1 - d_1^2 \cdot c \right] \right\} \quad (9)$$

c) Greutatea ghidajului inferior

$$G_{(23)} = 62,8 \cdot 10^{-6} \left[d^2_{e(23)} - d^2_{1(23)} \right] \cdot h_{(23)} \quad (10)$$

d) Greutatea ghidajului superior

$$G_{(22)} = 62,8 \cdot 10^{-6} \left[d^2_{e(22)} - d^2_{1(22)} \right] \cdot h_{(22)} \quad (11)$$

e) Greutatea resortului

$$G_{(24)} = 62,8 \cdot 10^{-6} \cdot d^2_{(24)} \cdot \sqrt{D^2_{m(24)} + t^2 \left(n_{(24)} + 1 \right)} \quad (12)$$

unde:

$n_{(24)}$ este numărul de spire;

t - pasul spirelor.

f) Greutatea totală care descarcă la cuțit

$$G_i = G_{(21)} + G_{(20)} + G_{(22)} + G_{(24)} \quad (13)$$

De notat că în expresiile anterioare elementele dimensionale sînt exprimate în mm, iar greutățile în N.

8) Calculul forțelor dezvoltate în exploatare, N.

Forța hidrostatică (F_p) se determină cu relația:

$$F_p = \frac{\pi d_c^2}{4} \cdot p \quad (14)$$

Forța de etanșare (F_e) se calculează cu formula:

$$F_e = \pi d_c b q = \pi d_c b m p \quad (15)$$

unde d_c este diametrul cuțitului mm;

b - lățimea eficace, mm, calculată cu relația:

$$b = b_0$$

b_0 - lățimea geometrică, mm;

m - coeficient de siguranță la etanșare;

q - presiunea de strivire a garniturii, MPa;

p - presiunea de lucru, MPa

Forța elastică din arc în poziția etanșat, N:

$$F_1 = F_r + F_e - G_i \quad (16)$$

Forța normală din arc, în condiții de descărcare, (F_n), se determină în ipoteza că membrana elastică nu este solicitată, cu relația:

$$F_n = \frac{\pi}{4} d_e^2 \cdot p - G_i \quad (17)$$

exprimată în N.

- Calculul de dimensionare a arcului:

În această etapă se determină și se calculează succesiv:

9) Mărimile și parametrii aleși sau determinați prin calcul pentru dimensionarea arcului:

- Raportul $i = \frac{D_m}{d}$ = ales;

- Calitatea materialului arcului - dată a problemei -

- Modulul de elasticitate transversală (G) pentru materialul arcului;

- Tensiunea admisibilă la torsiune, (τ_{at}), în N/mm^2, funcție de: calitatea materialului, diametrul spirei "d" și domeniul de folosire.

Pentru oțeluri STAS 7067-67 conform (3-tab.A.II.-7).

10) Coeficientul de profunzime "k" se determină în funcție de raportul i din diagrama 3-fig.A.I.-2.

11) Se calculează diametrele necesar (d_n) și efectiv al arcului (d) cu relațiile:

$$d_n = 1,6 \sqrt{\frac{k \cdot F_p}{\tau_a} \cdot i} \quad (18)$$

$$d \geq d_n$$

12) Se calculează diametrul de înfășurare (D_m) al arcului cu expresia:

$$D_m = i \cdot d \quad (19)$$

13) Se calculează constanta elastică a arcului (c) cu relația:

$$c = \frac{F_n - F_1}{H_a} = \frac{G \cdot d^4}{8 \cdot n \cdot D_m^3} = \frac{G \cdot d}{8 \cdot n \cdot i^3} \quad (20)$$

14) Se determină deformațiile arcului pentru poziția etanșat(δ_1) și în condiții de regim (δ_n):

$$\delta_1 = \frac{F_1}{c}$$

$$\delta_n = \frac{F_n}{c} \quad (21)$$

15) Se calculează numărul necesar de spire (n), din motive de rezistență cu relația:

$$n = \frac{\delta_n \cdot G \cdot d}{8 \cdot F_n \cdot i^3} \quad (22)$$

16) Se calculează pasul spirei (t) cu formula:

$$t = \frac{\delta_n}{n} + d + \Delta \qquad (23)$$

unde $\Delta \geq 0,1\,d$.

17) Se determină, cu referire la notaţiile din figura 2c şi 2d, lungimile:

$$\begin{aligned} H_0 &= H_1 + \delta_1 + 0,5\,d = H_n + \delta_n + 0,5\,d \\ H_1 &= H_R + H_S + H \\ H_i &= a_{21} - 0,5\,d + b_{21} \\ H_S &= h_{20} + h_{1(20)} - 0,5\,d \\ D &= D_m + d \\ D_i &= D_m - d \end{aligned} \qquad (24)$$

respectiv:

H_R – ales.

18) Se calculează numărul de spire: de rotunjire (N_r) şi total (n_t), cu expresiile:

$$n_r = \frac{H_r + H_S + H_i}{t}$$

$$n_t = n + n_r \qquad (25)$$

Calculul de verificare a arcului, sistematizat după [3], comportă determinarea şi calcularea următoarelor mărimi şi parametri:

19) Se determină coeficientul de zvelteţe:

$$\lambda = \frac{H_0}{D_m} \qquad (26)$$

20) Se selecţionează şi se determină cazul, funcţie de schema de încărcare şi de condiţiile de sprijinire, [3].

Se determină în funcţie de cazul de asimilare, valoarea coeficientului v.

Obs. Numai pentru cazul *d)* se determină valoarea coeficientului conf. [3].

21) Se determină coeficientul de zvelteţe limită:

$$\lambda_{lim} = f\left(\frac{n}{H_0}; \nu; \text{cazul de sprijin}\right) \qquad (27)$$

conform [3 - A - 33]

Se verifică criteriul de stabilitate:

$$\lambda \geq \lambda_{lim} \qquad (28)$$

- Calculul de verificare a membranei elastice, reper *1.25*, se execută conform dezvoltărilor:

- Se alege grosimea membranei, $s_{1.25}$;

- Se calculează lungimea $H_{1.25}$ cu relaţia:

$$H_{1.25} = 0,5\,H.$$

- Se determină unghiul limită de înclinare a membranei la sfîrşit de cursă (α), cu relaţia:

$$\alpha = \text{arc tg}\ \frac{H}{d_e - d_{e\cdot 21}} \qquad (29)$$

unde diametrul $d_{e.21}$ se determină conform figurii 2.d.

- Forţa normală totală în membrană (F_{21}) se determină cu relaţia:

$$F_{21} = F_n \sin \alpha \qquad (30)$$

Tensiunea normală în membrană (σ_{21}) se determină cu relaţia:

$$\sigma_{21} = \frac{F_{21}}{\pi\, d_e \cdot s_{1.25}} \qquad (31)$$

- Verficarea criteriului de rezistenţă pentru membrană se face cu formula:

$$\sigma_{21} \leq \sigma a_{21} \qquad (32)$$

4.3. Aplicaţie numerică

Pentru concretizarea calculului se consideră o supapă mecanică $D_n = 100$ avînd elementele de gabarit şi dimensionale cu rol funcţional indicate în figura 2.

În conformitate cu schema de calcul:

1) $(d_i)_n = 0,1 \cdot D_n = 100$ mm; $(D_i)_n = 113,5$ mm; $D_i = 114$ mm; $d_c = 114$ mm; $s_i = 3,75$ mm;

2) $d_e = (d_{13})_n = 167,7$ mm;

3) $(D_e)_n = (D_{13})_n = 178$ mm; $(d_{13})_n = (D_{13})_n - 2\,(s_{13})_n = 168$ mm;

4) Se alege ţeavă STAS 404/1-87; 178 x5x168; $H = 28,5$ mm;

5) $d_a = 85,5$ mm; $k_a = 0,44$; $n_a = 4$; $t_s = 1,5$ mm; $d_s = 0,5$ mm;

6) $d_v = 48$ mm; $n_v = 6$; $(n_v)_n = 5,6$;

7) $G_{(21)} = 13,5$ N; $G_{(20)} = 5,92$ N; $G_{(23)} = 6,06$ N; $G_{(22)} = 8,023$ N; $G_{(24)} = 12,85$ N; $G_i = 46,35$ N;

8) $F_p = 714,5$ N; $F_e = 22,3$ N;

$b_0 = b = 0,5$ mm; $m = 1,25$; $F_1 = 690,45$ N; $F_n = 1505,3$ N;

9) oţel 60Si15A STAS 795-80, solicitări moderate; $i = 8$; $d \leq 8$; $\tau_{at} = 680$ MPa; $G = 38\,000$ MPa;

10) $k = 1,17$;

11) $d_n = 7,2$ mm; $d = 8$ mm;

12) $D_m = 6,4$ mm;

13) $c = 28,591$ N/mm;

14) $\delta_1 = 24,3$ N; $\delta_v = 53,1$ N;

15) $n = 5,72$;

16) $t = 18,1$ mm;

17) $a_{21} = 100$ mm; $H_r = 20$ mm (ales); $H_i = 14$ mm; $H_s = 8$ mm; $H_i = 8$ mm; $H_1 = 56$ mm; $H_a = 28$ mm; $H_0 = 85,1$ mm; $D = 72$ mm; $D_i = 56$ mm;

18) $n = 1,98$; $n_t = 7,71$;

19) $\lambda = 1,33$;

20) pentru cazul d, $\nu = 0,7$;

21) λ_{min} pentru $\nu = 0,7$; $\delta_n / H_0 = 0,62$ N/mm; $\lambda_{min} = 1,31$, deci $1,33 > 1,31$;

22) $H_{1.25} = 14$ mm; $s_{1.25} = 0,7$ mm; $\alpha = 27^o$; $F_{25} = 692,2$ N; $\sigma_{21} = 1,875$ MPa, deci $\sigma_{21} = 1,875$ MPa < $\sigma_{a.21} = 4$ Mpa.

5. Concluzii

Din analiza celor exprimate anterior se pot trage următoarele concluzii:

- din punct de vedere funcţional-constructiv supapele de respiraţie pentru rezervoarele de medie presiune se caracterizează prin diferenţe foarte mari între valorile spurapresiunii în condiţii de expiraţie (h_g = 4000-10000 mm col H_2O) şi cel de vacuum, în condiţii de inspiraţie (h_v = 200-400 mm col H_2O);

- se impun cerinţe ca supapele să fie de tipul cu impuls local, datorită faptului că, în general, rezervoarele de depozitare sînt montate în parcuri şi locuri unde nu se dispune de surse pentru acţionat implusionat;

- în România, nu există concepută, proiectată şi aflată în exploatare o astfel de supapă. Se notează că astfel de supape sînt fabricate numai în S.U.A. (tip WHESSOE) şi U.R.S.S. (tip HAKM), însă de un tip complicat, funcţionînd pe principiul supapelor cu pilot, nefiind însă în exploatare în ţara noastră;

- avînd în vedere caracterul de prototip ca şi numărul limitat în gama tipodimensională, supapa s-a conceput a fi realizată în producţie de unicat şi mică serie, ca atare, s-a adoptat rezolvare constructivă în construcţie sudată, din materiale tubulare, laminate şi semifabricate curente. Ca materiale speciale utilizate în construcţie se menţionează garniturile de etanşare de la subansamblul (*1*) reper (*1.25*) precum şi reperul (*1.6*) confecţionat din oţel aliat ferito-martensitic. Pentru subansamblul (*2*), garniturile reper (*2.7*; *2.8*; *2.9*), cuţitul poziţia (*2.3*) din oţel inoxidabil şi clapeta poziţia (*2.10*), sînt realizate din aluminiu turnat.

6. Bibliografie

1. TEODORESCU, St., Utilaj petrochimic şi rafinării, XI, I.P.G. Ploieşti, 1976, p.337.
2. x x x , Caiet de sarcini pentru supapele mecanice de respiraţie, I.P.G. Ploieşti, 1978.
3. DRĂGHICI, I., ş.a., Îndrumar de proiectare în construcţia de maşini, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981, p.160.
4. x x x , Prospect WHESSOE tip 4150/51, S.U.A.
5. x x x , Prospect HAKM, U.R.S.S.

Intrat în redacţie: 25.VIII.1989

brevete

Procedeu pentru obţinerea 2,6-diterţbutil-4-aminofenolului
Brevet RO nr. 101 588

Prezenta propunere de invenţie se referă la un procedeu de obţinere a 2,6-diterţbutil-4-aminofenolului. 2,6-diterţ-4-aminofenolul este sensibil la acţiunea oxigenului din aer, fiind necesară utilizarea lui imediat după sinteză.

Conform invenţiei, se propune o metodă de obţinere a 2,6-diterţbutil-4-aminofenolului, care poate fi păstrat fără a se degrada în timp, prin reducerea 2,6-diterţbutil-benzochinon-monoximei cu ditionit de sodiu, în prezenţa unui adaos de circa 1% 2,6-diterţbutil-4-metilfenol, cu rol de stabilizator termooxidativ şi fotooxidativ.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- permite obţinerea unui produs, folosit ca intermediar pentru sinteza unor antioxidanţi fenolici, utilizaţi în stabilizarea polimerilor.

Cerere de brevet nr.: 133 927
Int. Cl.[5]: C 07 C 91/44

Solicitant; Titular: Institutul Politehnic "Traian Vuia", Timişoara

Procedeu de obţinere a dialchildicetenei în emulsie apoasă
Brevet RO nr. 101 789

Invenţia prezintă un procedeu de obţinere a dialchildicetenei. Procedeul constă în reacţia dintre clorura de alchil (de preferinţă clorură de stearil) şi trietilamina, luate în raport molar de 1/1-2 (de preferinţă 1/1,5), în emulsie apoasă care conţine 1-5% agent cationic pe bază de amidon (de preferinţă 3%) şi 0.1-1% agent de dispersie anionic, (de preferinţă 0,5%), la temperatura de 70° C, timp de 30-120 min (de preferinţă 60 min), sub agitare continuă, urmată de răcirea bruscă a masei de reacţie la temperatura de 20-25° C.

Procedeul, conform invenţiei, prezintă următorul avantaj:

- permite obţinerea dialchildicetenei, în emulsie apoasă, care serveşte drept auxiliar la emulsionarea dispersiei fine a celulozei hidrofobe, la fabricarea hîrtiei.

Cerere de brevet.: 135 329
Int. Cl.[5]: C 07 C 49/88

Solicitant; Titular: Institutul de Cercetări pentru Produse Auxiliare Organice, Mediaş, judeţul Sibiu

V. Cicluri biologice

Formarea biogenă a structurilor materiale la nivel molecular, prilejuieşte, în cele mai multe situaţii, momente dintre cele mai caracteristice de manifestare a ceea ce este cel mai interesant rezultat, care se poate obţine din studierea acestui, fenomen, adică logica biosistemului. Desigur, încercînd o oarecare ierarhizare a proceselor de formare a structurilor ciclice, conform actualului nivel al cunoştinţelor, se poate spune că nu toate procesele de ciclizare au aceeaşi importanţă şi că, prin urmare, se poate vorbi despre procese deosebit de importante, dar şi despre unele a căror importanţă în prezent se percepe ca periferică. În mod curent acestea din urmă sînt prezentate cu titlul de bun de inventar. Din acest considerent, care se bucură de o acceptare destul de largă, precum şi dintr-o regretabilă lipsă de spaţiu, în cele ce urmează va fi prezentat unul dintre cele mai importante tipuri de sisteme macrociclice care apar în natură. Este vorba de tipul de sistem porfirinic.

Acesta constituie în anumite privinţe şi una dintre marile enigme ale biochimiei. Din punctul de vedere al chimiei organice el este un megaheterociclu aromatic (pentaciclic), format din 4 cicluri pirolice, exterioare structurii megaciclice. În ceea ce priveşte, "atitudinea" biosistemelor faţă de problema structurii porfirinice se disting următoarele aspecte: a. Considerarea invidualităţii nucleelor pirolice; b. Considerarea selectivă a aromativităţii cruciate; c. Abordarea acestui sistem numai într-o anumită etapă de biocompetenţă a evoluţiei biosistemelor; d. Exploatarea diferenţiată a celor două proprietăţi chimice fundamentale ale structurii porfirinice. Înainte de a trece la dezbaterea acestor aspecte se impune precizarea că în natură există acum trei sisteme de tip porfirinic: hemul, clorofila şi corinoidele. Luînd în consideraţie înrudirea structurală dintre acestea (de altfel manifestată şi în felul în care biosistemele utilizează aceşti compuşi) şi pentru că spaţiul nu ar permite o prezentare individuală, extensivă, se va proceda la prezentarea formării în biosisteme numai a hemului (întîlnit în hemoglobină, peroxidază, citocromi etc.). În mare, acest proces cuprinde următoarele etape: a - formarea acidului α-amino levulinic; b - formarea porfobilinogenului; c - tetramerizarea ciclizantă a porfobilinogenului; d - asimetrizarea ciclului; e - aromatizarea sistemului.

Desfăşurarea primei etape, formarea acidului α-amino levulinic, este redată în figura 1.

Aşa cum reiese din secvenţa reacţiilor prezentate, procesul aparţine metabolismului aminoacizilor ca şi ciclului Krebs (al acizilor tricarboxilici), din care păstrează procesul decarboxilării reducătoare a acidului α cetoglutaric, prin care se formează succinil-coenzima A.

Condensarea cu glicocolul şi decarboxilarea acidului 2-amino, 3-cetoadipic, pentru a forma acidul δ-amino levulinic, sunt deja procese caracteristice metabolismului aminoacidic, aşa cum foarte caracteristică metabolismului aminoacizilor este şi formarea acidului α-cetoglutaric din acid glutamic prin transaminare. În fapt, acidul α-cetoglutaric poate proveni în egală măsură atît din acid glutamic, dar şi din ciclul Krebs al acizilor tricarboxilici.

Aşa cum se poate observa din figura 1, întregul lanţ de transformări se consumă în zona primilor doi atomi de carboni, ultimii trei rămînînd neschimbaţi, avînd deci o participare radicală la acest proces (fiind încadraţi din acest motiv într-un dreptunghi punctat în figura 1). Cea de a doua etapă, formarea profobilinogenului, prezentată în figura 2, nu prezintă, în sine, probleme deosebite. Din punct de vedere al chimiei organice ea este o dublă crotonizare între două molecule de acid δ-amino levulinic. Fiecare moleculă participă la reacţie cu gruparea CO drept componentă carbonilică.

Partea specifică survine în privinţa componentei metilenice: odată aceasta este o grupare CH_2 a celeilalte molecule (şi anume cea nesubstituită cu gruparea NH_2), iar altă dată componenta metilenică este chiar gruparea aminică a celeilalte molecule. Să se reţină că acest fel de a proceda, cînd se sintetizează cicluri cu azot, este foarte general şi totodată caracteristic metabolismului aminoacizilor.

Aşa cum se poate observa din figura 2 în structura porfobilinogenului apar două zone structurale distincte: una acidă şi una aminică (separate în figură printr-o axă punctată). Acest fapt merită a fi reţinut deoarece compusul format are o structură asimetrică şi este tot un aminoacid (diamino dicarboxilic). Deci pe această cale se menţine încă cadrul metabolismului aminoacidic.

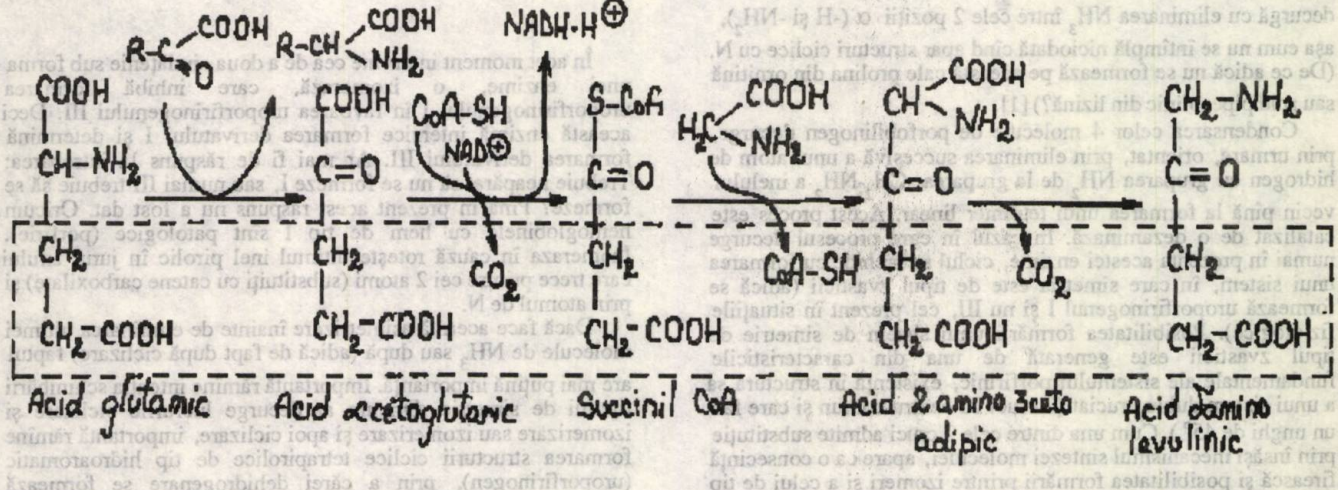


Fig.1

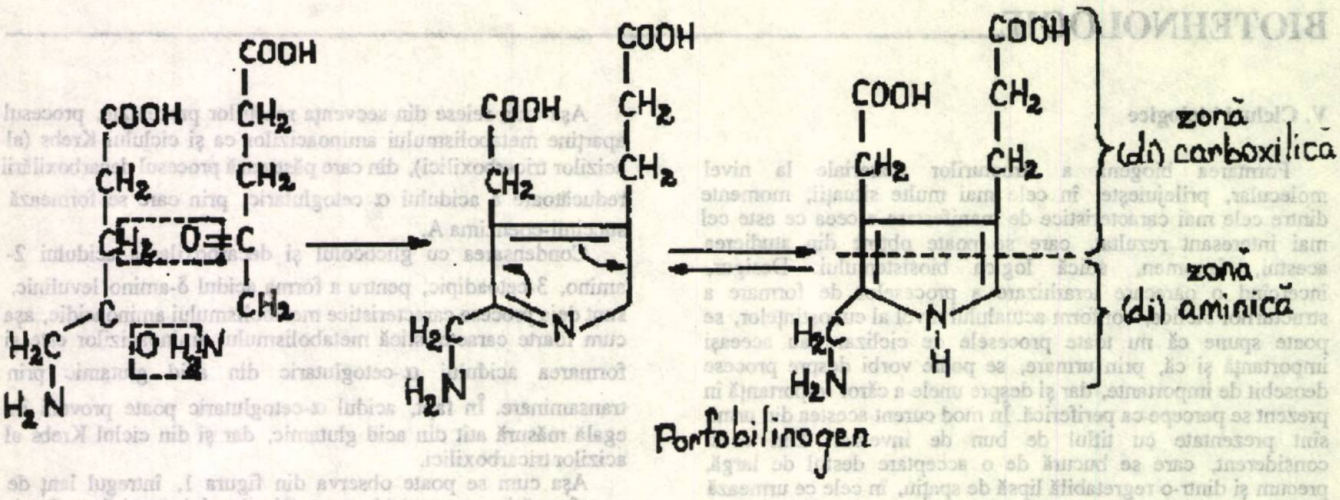


Fig.2

Acest fapt este cu atît mai demn de a fi reţinut cu cît reprezintă o opţiune biosintetică deosebit de clară, pe care biosistemul o face. Este un proces selectiv (căci se reţine una din trei posibilităţi) şi în plus este respinsă categoric posibilitatea cu mult mai probabilă a reacţiei ciclodimerizării antiparalele, care ar conduce la o dicetopiperazină (atît de caracteristică metabolismului aminoacizilor), sau la un derivat ciclohexadienic (de asemenea aminoacid diamino, dicarboxilic, dar simetric). În fine revenind la existenţa celor două zone structurale trebuie reţinut faptul că ele corespund la două zone şi regimuri de reacţie foarte caracteristice, în timp ce zona carboxilică va rămîne exterioară sistemului ciclic şi va determina regimul de substituţie al sistemului, zona aminică va deveni interioară sistemului şi va avea un rol activ în formarea heterociclului porfirinic. Se poate admite deci despre zona carboxilică faptul că ea constituie zona radicalică, iar zona aminică zona centrală, zona activă de formare a structurii macroheterociclice.

Formarea sistemului porfirinic necesită condensarea a 4 molecule de porfobilinogen. În sensul desfăşurării acestui proces ar fi de remarcat faptul că, prin cei doi substituenţi acizi (etanoic şi propanoic) ai nucleului pirolic, în fapt se interzice reacţia în acele poziţii, rămînînd prin urmare accesibile procesului numai poziţiile "substituite" cu un atom de H şi cu o grupare aminometil-CH_2-NH_2.

Această dirijare a procesului prin substituenţi blocanţi este prima ciudăţenie a sintezei, deoarece reacţia este obligată să decurgă cu eliminarea NH_3 între cele 2 poziţii α (-H şi -NH_2), aşa cum nu se întîmplă niciodată cînd apar structuri ciclice cu N. (De ce adică nu se formează pe această cale prolina din ornitină sau acid pipecolinic din lizină?) [1].

Condensarea celor 4 molecule de porfobilinogen decurge, prin urmare, orientat, prin eliminarea succesivă a unui atom de hidrogen cu gruparea NH_2 de la gruparea -CH_2-NH_2 a inelului vecin pînă la formarea unui tetramer linear. Acest proces este catalizat de o dezaminază. În cazul în care procesul decurge numai în prezenţa acestei enzime, ciclul se închide cu formarea unui sistem, în care simetria este de tipul zvasticii (adică se formează uroporfirinogenul I şi nu III, cel prezent în situaţiile fiziologice). Posibilitatea formării unui sistem de simetrie de tipul zvasticii este generată de una din caracteristicile fundamentale ale sistemului porfirinic, existenţa în structura sa a unui sistem dublu cruciat (2 cruci cu centru comun şi care fac un unghi de 45°). Cum una dintre cele 2 cruci admite substituţie prin însăşi mecanismul sintezei moleculei, apare ca o consecinţă firească şi posibilitatea formării printre izomeri şi a celui de tip zvastică. (figura 3.).

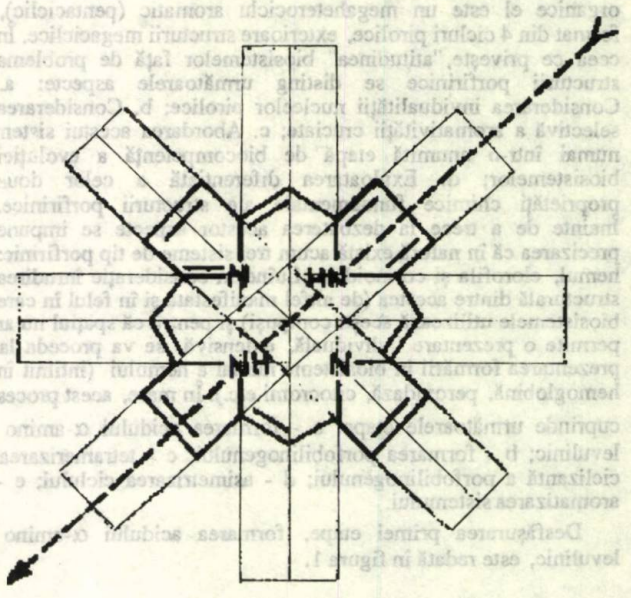


Fig.3

În acet moment intervine cea de a doua ciudăţenie sub forma unei enzime, o izomerază, care inhibă formarea uroporfirinogenului I în favoarea uroporfirinogenului III. Deci această enzimă interzice formarea derivatului I şi determină formarea derivatului III. Ar mai fi de răspuns la întrebarea: Trebuie neapărat să nu se formeze I, sau numai III trebuie să se formeze? Pînă în prezent acest răspuns nu a fost dat. Oricum hemoglobinele cu hem de tip I sînt patologice (porfirie). Izomeraza în cauză roteşte ultimul inel pirolic în jurul axului care trece printre cei 2 atomi (substituiţi cu catene carboxilate) şi prin atomul de N.

Dacă face această asimetrizare înainte de eliminarea ultimei molecule de NH_3 sau după (adică de fapt după ciclizare) faptul are mai puţină importanţă. Importantă rămîne intenţia schimbării tipului de simetrie. Oricum ar decurge lucrurile ciclizare şi izomerizare sau izomerizare şi apoi ciclizare, importantă rămîne formarea structurii ciclice tetrapirolice de tip hidroaromatic (uroporfirinogen), prin a cărei dehidrogenare se formează structura aromatică (uroporfirină). Secvenţa aceasta de reacţii se găseşte redată, în mare, în figura 4.

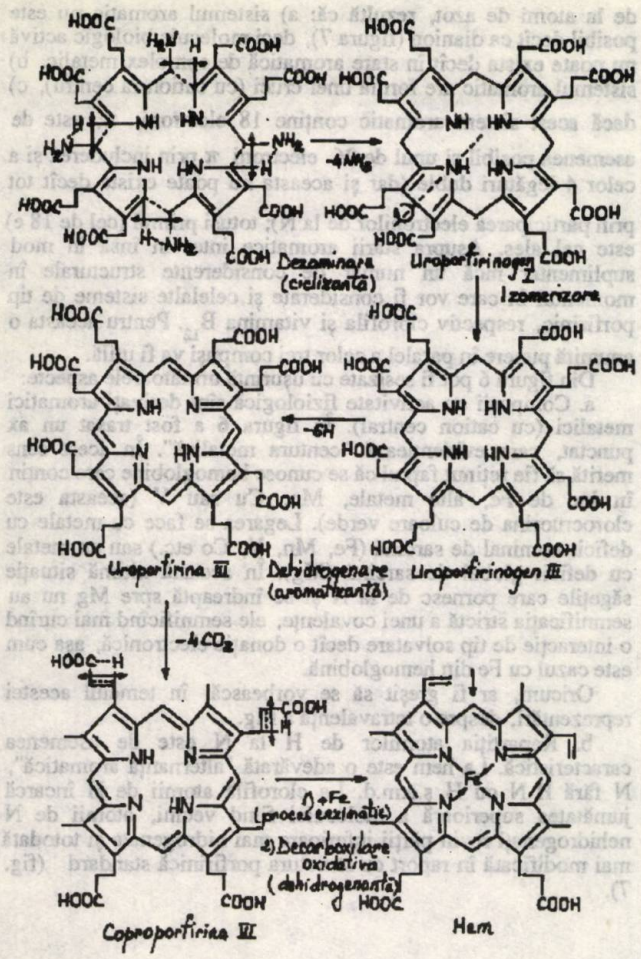


Fig.4

Aşa cum se poate observa există o succesiune de procese generale caracteristice edificării structurilor aromatice: ciclizare, izomerizare (situaţie amintind formarea acidului antranilic), dehidrogenare aromatizantă etc. Toate aceste procese amintesc formarea benzenului cu care au de fapt în comun schema generală. Ca şi în acel caz prima etapă o constituie realizarea structurii ciclice. Acesteia îi va urma şi în cazul benzenului etapa izomerizării. Diferenţa constă în aceea că în cazul benzenului izomerizarea are ca obiect redistribuirea legăturilor duble, în timp ce în cazul structurii porfirinice izomerizarea are ca obiect însăşi structura ciclului porfirinic, şi aceasta va trebui să suporte o transformare profundă. Acest fapt este rezultat dintr-o altă diferenţă dintre cele 2 structuri, şi anume: amb'ele izomerizări se adresează simetriei sistemului şi simetria sistemului porfirinic este o consecinţă directă a substituenţilor sistemului.

În cazul porfirinelor substituenţii nu-şi merită numele, deoarece ei nu apar după ciclizare, ci odată cu ea. Un fapt deosebit de interesant, care se semnalează, şi care pînă în prezent nu a făcut obiect de observaţie în literatură, este acela că aşa cum în cazul benzenului dehidrogenarea aromatizantă decurge în sensul acelor de ceasornic, şi în cazul porfirinelor este un proces care decurge tot în sensul acelor de ceasornic. Este vorba de procesul ciclizării. Acest proces este, spre deosebire de cazul sintezei biogene a benzenului, determinant pentru sistemul de simetrie al moleculei. În fine să considerăm problema aromatizării sistemului porfirinic în etapa sa cea mai caracteristică, adică la trecerea de la uroporfirinogen la uroporfirină, se poate spune că este o dehidrogenare oarecare.

Numai aparent. Căci în afara unei coincidenţe numerice (se pierd 6 atomi de H ca şi la trecerea de la C_6H_{12} la C_6H_6), este şi un element caracteristic: 4 din aceştia părăsesc grupările CH_2, vîrf de cruce exterioară, în timp ce 2 constituie o dehidrogenare transanulară (sunt pierduţi de la 2 atomi de N aflaţi "peste drum" amintind cumva situaţia antracenului), prin care se elimină 2 hidrogeni din colţurile interioare, opuse ale sistemului cruciat. La N rămîn 2 atomi de H care definesc un ax de simetrie materializat în figura 3 printr-o săgeată. Avînd în vederea aceste diferenţe nu este exclus ca procesul dehidrogenării aromatizante să decurgă în două etape cu eliminarea odată a hidrogenului legat de carbon şi a doua oară a celui de la azot. Este interesant de reţinut că eliminarea primilor 4 atomi de H conduce la un compus în care legăturile simple şi duble alternează pe conturul exterior al megaciclului. Distribuţia legăturilor duble face posibilă o axă de simetrie care traversează molecula diametral, prefigurînd locul eliminării ultimilor atomi de H.

Compusul poate deveni aromatic sub forma de dianion, în timp ce după eliminarea celor doi atomi de H de la N compusul devine aromatic, fără a mai necesita trecerea în stare de anion. În ambele situaţii numărul total de electroni π este 22. În fine se remarcă oricît de absurd ar părea să considerăm şi această posibilitate, că dehidrogenarea se opreşte la jumătatea drumului în ceea ce priveşte atomii de N, deşi în principiu eliminarea hidrogenului ar putea merge pînă la cap. Aceasta însă nu se întîmplă niciodată în materie de porfirine naturale (evident de origine biogenă).

Ar mai fi de remarcat că eliminarea totală a hidrogenului de la N ar conduce la un sistem, în care ciclurile pirolice adoptă o structură de tip fulvenic. Toate aceste cicluri avînd aceeaşi orientare a axului (la dreapta) aceasta ar conduce, în ansamblu, la o structură de tip zvastică (structura iniţială, cea de tip porfirinogenic era de tip cruce). De remarcat că regula lui Huckel este satisfăcută doar de compusul de tip porfirinic, primii doi necesitînd încă 2 electroni π (în principiu disponibili la atomii de N).

Ultimul compus ar putea manifesta aromatism sau obţinînd încă 2 electroni π (pe seama unui dublet neparticipant de la unul din atomii de N) sau renunţînd la $2e\pi$. Toate aceste posibilităţi şi structuri se regăsesc în schema din figura 5.

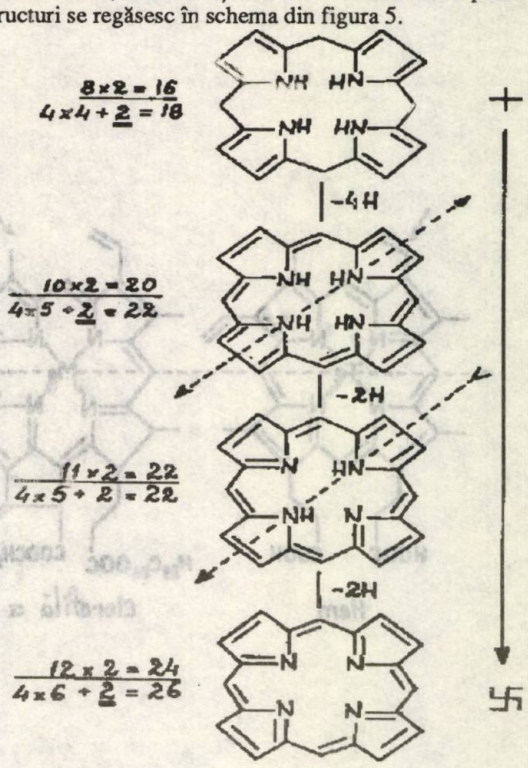


Fig.5

După cum se poate observa compusul de tip uroporfirinogen are o structură cu simetrie bicruciată, iar compuşii de oxidare admit un plan de simetrie (şi totodată un ax), care în figura 5 se materializează printr-o săgeată punctată. În primul caz ea este amficefală, deoarece simetria este perfectă, în al doilea caz săgeata este monocefală şi taie o legătură dublă, deoarece este legătura dublă impară (a 11-a). Totodată dispoziţia legăturilor duble trece spre cea din ultimul compus. În fine ultimul compus caracterizat printr-o perfectă simetrie de rotaţie (de tip zvastică) nu se găseşte în natură. De ce? Poate din acelaşi motiv din care există izomeraza, care elimină formarea uroporfirinogenului de tip zvastică. În figura 5 în stînga fiecărui compus se găsesc la numărător totalul electronilor π, aşa cum rezultă el din numărul de legături duble, iar la numitor formula de aromaticitate aşa cum reiese ea din regula lui Hückel, şi sînt subliniaţi electronii care ar mai trebui pentru ca sistemul să fie aromatic (evident care s-ar putea obţine pe seama atomilor de N care au dubleţi neparticipanţi). De fapt acest ultim compus este foarte probabil să aibă un caracter nearomatic şi nu ar fi exclus ca, cel puţin uneori, să aibă comportările unei structuri ciclice de tip tetrafulvenic. Aparte de toate aceste consideraţiuni se impune revenirea la problema strictă a structurii aromatice porfirinice. Un aspect interesant este şi acela al degradării sistemului porfirinic în biosisteme. De remarcat faptul că ruperea se produce oxidativ (şi la benzen este la fel) şi are loc în poziţia marcată prin săgeată în figura 4. Această poziţie se află la antipodul locului de inversie a nucleelor tetrapirolice. Altfel spus se rupe oriunde, însă nu la locul sudurii. De fapt nu oriunde, ci acolo unde a avut loc prima legare a unui inel pirolic de altul. Deci scindarea are loc în poziţia primei legări, ca şi cum sistemul şi-ar aminti pe unde s-a făcut sinteza şi ar ţine să o revoce printr-o manevră simetrică.

Examinarea structurii porfirinice, în special sub raportul distribuţiei legăturilor duble, precum şi considerarea faptului că în cele 4 cicluri pirolice se constată existenţa în poziţiile β a 4 legături duble de lungimea celor din sistemele alifatice, conduce la concluzia că acestea devin exterioare structurii aromatice.[2]. În această situaţie, dacă se vor mai adăuga 2 electroni proveniţi de la atomi de azot, rezultă că: a) sistemul aromatic nu este posibil decît ca dianion (figura 7), deci molecula biologic activă nu poate exista decît în stare aromatică de complex metalic, b) sistemul aromatic are forma unei cruci (cu cation la centru), c) dacă acest sistem aromatic conţine 18 electroni π, este de asemenea posibil şi unul de 26 electroni π prin includerea şi a celor 4 legături duble (dar şi aceasta nu poate exista decît tot prin participarea electronilor de la N); totuşi primul (cel de 18 e) este cel ales. Asupra stării aromatice intervin însă în mod suplimentar încă un număr de considerente structurale în momentul în care vor fi considerate şi celelalte sisteme de tip porfirinic, respectiv clorofila şi vitamina B_{12}. Pentru aceasta o anumită punere în paralel a celor trei compuşi va fi utilă.

Din figura 6 pot fi sesizate cu uşurinţă următoarele aspecte:

a. Compuşii cu activitate fiziologică sînt derivaţi aromatici metalici (cu cation central). În figura 6 a fost trasat un ax punctat, care evidenţiează "centura metalică". În acest sens merită să fie reţinut faptul că se cunosc hemoglobine care conţin în loc de Fe, alte metale, Mn, Cu sau V (aceasta este clorocruorina de culoare verde). Legarea se face cu metale cu deficit nominal de sarcină (Fe, Mn, V, Co etc.) sau cu metale cu deficit global de sarcină (Mg). În această ultimă situaţie săgeţile care pornesc de la N şi se îndreaptă spre Mg nu au semnificaţia strictă a unei covalenţe, ele semnificînd mai curînd o interacţie de tip solvatare decît o donaţie electronică, aşa cum este cazul cu Fe din hemoglobină.

Oricum, ar fi greşit să se vorbească, în temeiul acestei reprezentări, despre o tetravalenţă a Mg.

b. Repartiţia atomilor de H la N este de asemenea caracteristică. La hem este o adevărată "alternanţă aromatică", N fără H-N cu H ş.a.m.d. La clorofilă atomii de H încarcă jumătatea superioară a moleculei fiind vecini, atomii de N nehidrogenaţi revin părţii inferioare mai hidrogenate şi totodată mai modificată în raport cu structura porfirinică standard (fig. 7).

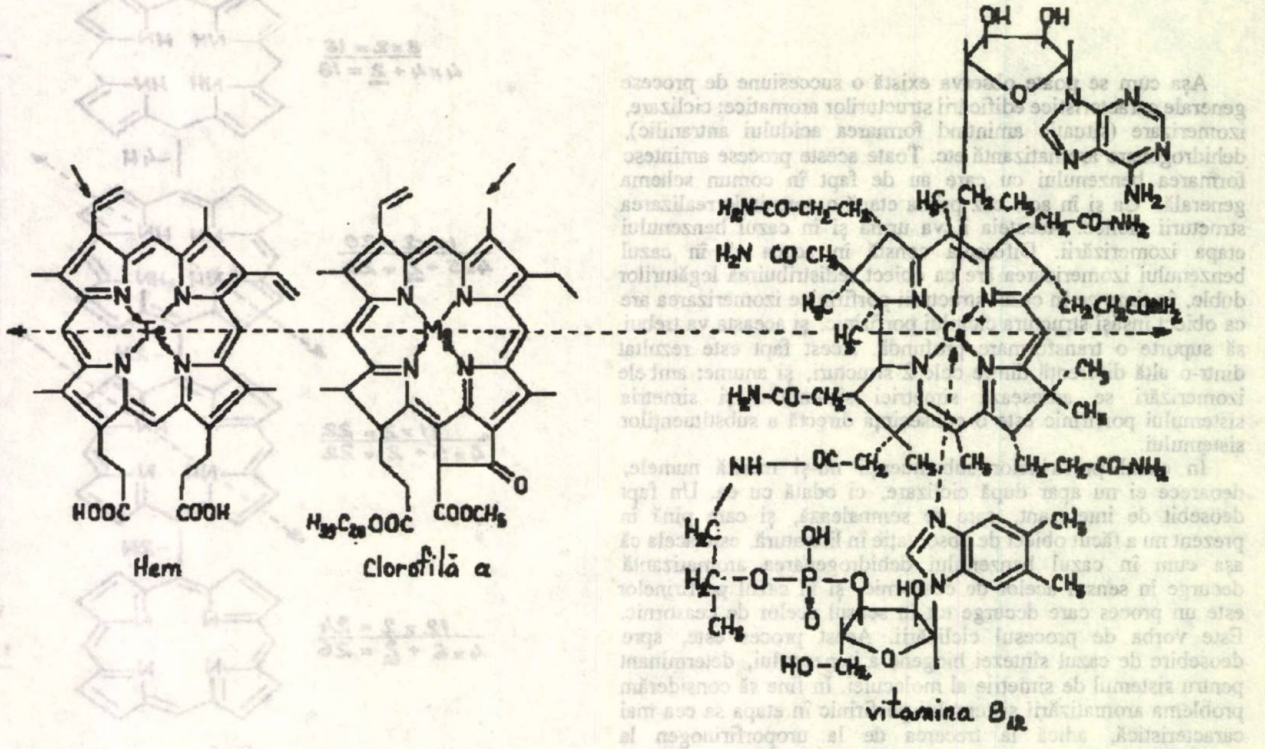
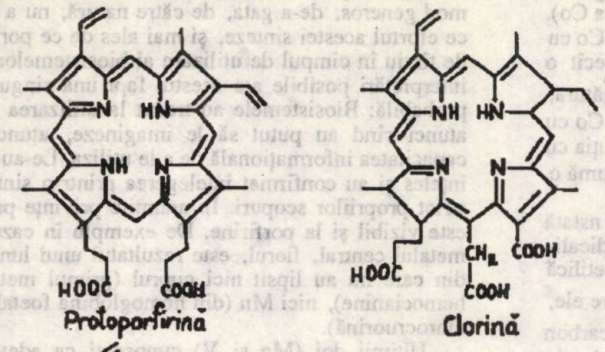


Fig.6



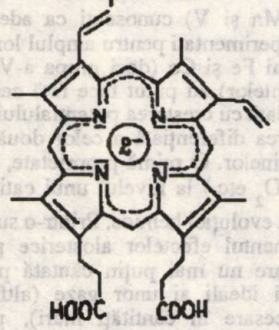


Fig.7

c. Atît la hem (în cazul clorocruorinei) cît şi la clorofilă (în cazul clorofilei b (ambele poziţii marcate în figura 6 prin săgeţi) derivarea se face pe cale oxidativă, şi încă foarte riguros controlată. La hem la inelul nr. 1, iar la clorofilă la inelul numărul 2 au loc oxidări caracteristice respectiv: vinil → aldehidă şi metil → aldehidă.

d. Cele mai semnificative intervenţii desimetrizante au loc în inelul 4 şi în vecinătatea sa. La clorofilă are loc hidrogenarea nucleului şi substituirea grupării CH cu un radical de la care derivă o nouă structură ciclopentanică ataşată nucleului 3. La vitamina B_{12} lîngă nucleul 4 se suprimă puntea metilenică, iar nucleul 4 va face obiectul unei complicate derivatizări amidice. Între nucleele 1 şi 2 şi 3 şi 4 grupările CH vor fi metilate.

e. Ca tip de simetrie, nu numai hemul şi clorofila, care au structuri caracteristic porfirinice, ţin de tipul II (anti-zvastică), dar şi vitamina B_{12} ţine de acelaşi tip de simetrie, dar de tip uroporfirinic.

f. Substituţia metalică în cazul hem şi clorofilă este şi de înlăturat (la modul chimic) şi oarecum simetrică în raport cu unele repere structurale. În cazul vitaminei B_{12} asimetria este foarte evidentă: ciclurile 1, 2 şi 3 dau prin atomii de N legături covalente-coordinative, cărora li se mai adaugă încă una axială provenind de la un nucleu benzimidazolic, în timp ce de la N din ciclul 4 vine o covalenţă polară tipică (aşa ca în azoturi), iar axial pe aceeaşi direcţie cu imidazolul, dar din sens opus vine o legătură C-Co (ca în carburi, sau ca şi cînd un atom de H de la Co s-ar fi eliminat cu o grupare OH de la riboză).

Eliminarea Co nu este posibilă fără distrugerea materială a sistemului. Co asigură în mod vital aromatismul sistemului.

Prezenţa atît de abundentă a grupelor-CO-NH_2 (în număr de 7) plasează vitamina B_{12} în mod categoric în grupa uroporfirinelor, însă ridică problema mecanismului amidificării. De altfel aceasta mai diferă de primele două şi prin aceea că hemul şi clorofila se asociază în mod permanent unor proteine (globina şi plastina) în timp ce, ea (vitamina B_{12}) are un grad de asociere la proteină limitat strict la durata procesului catalitic. De aici şi structura sa atît de particulară. Tocmai din acest motiv se va face o prezentare succintă a acestei structuri în sensul sublinierii aspectelor sale mai caracteristice. Se va face apel deci atît la figura 6 cît şi la figura 7, în care se găseşte acidul cobirinic, un derivat îndeaproape înrudit cu aceasta şi foarte răspîndit în multe biosisteme. Se constată prin urmare o serie de caracteristici, foarte numeroase, prin care structura porfirinică este serios modificată.

Există însă şi unele trăsături absolut caracteristice metabolismului porfirinic. Iată deci cîteva dintre aceste trăsături:

a. Aromatismul compusului (compuşilor). Compusul prezintă structura plană şi alternantă a legăturilor simple cu cele duble pe un contur, care totuşi, (din acest punct de vedere al alternanţei) rămîne deschis între primul şi ultimul inel. Din punct de vedere al regulii lui Hückel sistemul satisface condiţia de aromaticitate fie prin "ignorarea" unei legături duble (2x4+2=10 electroni π), fie prin "considerarea" unui dublet (3x4+2=14 electroni π) provenind de la un atom de N. Această ultimă soluţie pare "mai porfirinică" şi este probabil cea adevărată. De asemenea acest sistem aromatic este tot de tip cruciat, dar cu o imperfecţiune la nivelul legăturii dintre ciclurile pirolice 1 şi 4. Ceea ce separă acest sistem aromatic de tip porfirinic de cele hemice şi clorofiliene este strictul lui caracter cruciat (nu există legături duble decît pe braţele crucii interioare -vezi şi figura 7) → 8 bis.

b. Atomul metalic (Co) este determinant pentru starea aromatică, precum şi pentru existenţa structurii heterociclice (eliminarea sa nu este posibilă decît odată cu distrugerea sistemului heterociclic). De asemenea angajamentul valenţial al atomului de Co este foarte caracteristic delimitînd zone spaţiale cu o distribuţie a norului electronic de la care este de aşteptat să decurgă unele consecinţe, atît pentru tipul de stare aromatică (evident particulară), cît şi pentru procesul catalitic (în fond raţiunea ultimă a existenţei acestei structuri). Din trei direcţii ale planului ciclic, şi de asemenea de sub plan (şi perpendicular pe el) atomul de Co primeşte donaţiile electronice ale atomilor de N (numai cei care au legături duble endociclice). În plus în repartiţia acestor legături duble pe braţele crucii aromatice se constată o anumită regularitate care sugerează un triscel (din nou o zvastică imperfectă), aşa cum se observă din figura 7 (cele 3 zone punctate).

Această presiune a gazului electronic pare a se descărca tocmai faţă de atomul de N al celui de al patrulea ciclu pirolic

(cel cu asimetrizarea), căruia i se cedează dubletul de legătură (căci de fapt aceasta echilibrează o electrovalenţă pozitivă a Co). Oricum ar fi reprezentată grafic, această a patra legătură a Co cu N din ciclu nu poate fi, chiar în cel mai rău caz, decît o covalenţă polară cu sensul Co → N. Cea de a şasea legătură, legătură C-Co, ar putea fi sub semnul aceleiaşi saturări a Co cu electroni şi pentru această poziţie ceva mai labilă, substituţia cu CN^- pare o reconfirmare a celor arătate (căci se mai consumă o electrovalenţă pozitivă a Co).

c. Din punctul de vedere al substituenţilor se constată existenţa a trei centuri de substituţie: una propilică (radicali-CH_2-CH_2-CO-NH_2), una acetică (-CH_2-CO-NH_2) şi una metilică (-CH_3). În afara acestora, şi prin combinarea a două dintre ele, mai apare şi o centură cuaternară (a atomilor de carbon cuaternari). Centura propilică determină o substituţie de tip uroporfirină III (deci anti-zvastică) şi se plasează sub planul ciclului. Centura acetică determină tot o substanţă de tip anti-zvastică, de tip uroporfirină III, dar rotită în jurul centrului de simetrie al moleculei cu 90° C faţă de centura propilică. Această centura este deasupra ciclului şi unul dintre radicali nu mai este -CH_2-CO-NH_2 ci -CH_3 (provenit din decarboxilarea -COOH). Centura metilică este cea mai deosebită şi are consecinţe importante asupra structurii compusului. În privinţa ciclurilor pirolice este foarte probabil că apariţia grupărilor metil să se fi produs după hidrogenarea legăturii duble, sau în orice caz odată cu ea. Oricum aceste grupări metil (cu excepţia celei din ciclu 4) se plasează sub ciclu ca şi centura propilică.

Aici s-au întîlnit cele două centuri, de unde şi "perturbarea". Aceste grupări metil realizează o substituţie de tipul uroporfirinei I (tip zvastică).

În afara acestor 4 metil mai există 2 plasaţi simetric faţă de axul din figura 6 (figurat ca săgeată punctată). Este vorba de cei dintre ciclul 1 şi 2 ciclul 3 şi 4, fixaţi în vîrfurile celor două braţe ale crucii (căci la corinoide putem vorbi de o cruce cu bază între ciclurile 1 şi 4). Evident, aceşti 2 metili sunt în planul ciclului. Prezenţa lor sugerează o conduită substitutivă similară celei întîlnite în cazul clorofilei. În fine ultimul -CH_3 este un metil angular, desimetrizant, plasat parcă în compensaţie pentru puntea metilenică exclusă din structura macrociclică. Şi acest metil se află sub planul ciclului şi sunt motive serioase ca el să fie considerat un descendent al monomerului pirolic şi nu un adaos tîrziu al procesului de sinteză. În fine cea de a patra centură, aceea a carbonilor ciclici (pirolici, evident) cuaternari, în afara considerentelor proprii de simetrie, care vor fi prezentate şi ele (măcar pentru comparaţie), prezintă o deosebită importanţă prin aceea că exclude în mod definitiv restaurarea nesaturării periferice a ciclurilor pirolice şi prin aceasta obligă în mod drastic la alegerea ca sistem aromatic a sistemului aromatic cruciat (pe conturul interior).

Totodată gruparea-CH_3 de la joncţiunea ciclului 1 cu ciclul 4 elimină posibilitatea formării unei legături duble între cele 2 cicluri şi consacră întreruperea alternanţei legăturilor duble cu cele simple pe conturul macrociclului. Oare de ce acest refuz? Căci este un refuz ciudat dacă ne gîndim că în acest fel ar apare $7x2=3x4+2=14$ electroni π, adică un sistem aromatic după regula lui Hückel. Aici desigur ne găsim în faţa unei preferinţe a biosistemului, care menţine cu multă fermitate un alt tip de aromatism în care Co şi N au roluri mari de jucat.

În fine, din punct de vedere al tipului de simetrie, această centură este şi ea o zvastică (cei 4 metili pirolici au contribuţie decisivă), însă cu o mică imperfecţiune (carbonul purtător al metilului angular). Existenţa acestor structuri ciclice deosebit de complicate, dar totuşi într-o strînsă şi vizibilă relaţie cu funcţiunea fiziologică ridică încă odată, dar în acelaşi timp şi ilustrează, problema evoluţiei biosistemelor. Formarea abiogenă a porfirinelor este un fapt de domeniul banalului. Suficienţi meteoriţi au adus pe Pămînt asemenea compuşi. Acest lucru, fără îndoială că nu se produce numai azi pentru a cultiva stupoare. Fenomenul durează de cînd lumea, adică chiar şi din momentele în care moleculele organice se străduiau să tindă spre o complexitate superioară, care să cheme la guvernare legile biotice.

De ce, prin urmare, acest material de construcţie oferit în mod generos, de-a gata, de către natură, nu a fost preluat? De ce efortul acestei sinteze, şi mai ales de ce porfirinele intră atît de tîrziu în cîmpul de utilizare al biosistemelor. Dintre multele interpretări posibile ale acestui fapt una singură pare cea mai probabilă: Biosistemele au trecut la utilizarea acestor structuri atunci cînd au putut să le imagineze, atunci cînd au avut capacitatea informaţională de a le utiliza. Le-au privit pînă le-au înţeles şi au confirmat înţelegerea printr-o sinteză subordonată strict propriilor scopuri. În anumite privinţe procesul evoluţiei este vizibil şi la porfirine. De exemplu în cazul celor hemice, metalul central, fierul, este rezultatul unui lung şir de căutări, din care nu au lipsit nici cuprul (primul metal respirator, în hemocianine), nici Mn (din hemoglobina foetală) şi nici V (din clorocruorină).

Ultimii doi (Mn şi V) cunoscuţi ca adevăraţi cameleoni chimici au fost experimentaţi pentru amplul lor joc valenţial. Se pare însă că numai Fe şi Co (deci grupa a-VIII-a a sistemului periodic al elementelor) au putut face faţă cerinţelor redox ale sistemului viu. Odată cu creşterea potenţialului informaţional au ajuns la exploatarea diferenţiată a celor două mari posibilităţi chimice ale porfirinelor. O primă proprietate, coordinarea unor molecule (O_2, CO_2 etc.) la nivelul unui cation central a fost exploatată pe linia evoluţiei hemice. Printr-o substituţie adecvată ajunsă la rafinamentul efectelor alosterice pe de o parte şi printr-o complexare nu mai puţin căutată porfirinele hemice ajung transportori ideali ai unor gaze (altfel insuficient de solubile, dar necesare în cantităţi mari), precum şi centre catalitice ale unor enzime (peroxidaze) sau chiar şi mai mult, transportori de electroni (citrocromi), funcţiuni fără de care multe aspecte ale vieţii sînt de neconceput. De remarcat că toate aceste dezvoltări sînt posibile prin coordinarea la centrul sistemului porfirinic a unor cationi cu deficit nominal de sarcină. Biosistemele însă au fost capabile să exploateze selectiv şi cealaltă posibilitate chimică a sistemelor porfirinice-conversia şi fixarea energiei radiante. Aceasta a fost posibilă prin coordinarea unui cation cu deficit global de sarcină; este cazul Mg în clorofilă. Desigur, separarea celor două proprietăţi nu poate ajunge definitivă, căci şi clorofila este oxidabilă cu oxigenul atmosferic, după cum şi hemoglobina care conţine hem de tip I (zvastică), determină reţinerea energiei radiante cu consecinţe morbide asupra organismelor. Acest fapt impune constatarea şi totodată concluzia că odată cu creşterea dimensiunilor fizice ale unei structuri ciclice, creşte în principiu şi posibilitatea separării proprietăţilor sale chimice, dar în acelaşi timp şi dificultatea de a o face. Cu alte cuvinte structuri mai complexe necesită, din partea biosistemelor, potenţiale informaţionale mult mai ridicate, care nu se pot întîlni decît după un anumit timp de evoluţie. Porfirinele, mai complicate şi mai mari decît bazele nucleice, de exemplu, au apărut în urma acestora (evident nu numai din acest motiv). În condiţiile în care urmează ca un intermediar enzimatic să lucreze cu un fragment material de dimensiuni reduse, ori cu o poziţie foarte particulară, aceste trăsături se reflectă în structura intermediarului, printr-o complexitate deosebită. Acesta este cazul deosebit de ilustrativ al vitaminei B_{12} al cărei rol în manevrarea radicalului -CH_3 (cel mai respingător de electroni dintre radicali şi totodată cel mai redus ca volum) este bine stabilit [3]. Nu mai puţin interesantă, pentru problema legilor biosistemelor, este şi chestiunea sistemelor ciclice de reacţie asupra căror se vor face unele precizări în articolul următor.

Bibliografie

1. MICHAL, G., "Biochemical Pathways" F7-8, G7-8, Ed. by Boehringer Mannheim GMBH, 1987
2. NENIŢESCU, C.D., "Chimie organică" Vol.II, Ed. VI, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1968, p.589
3. LEHNINGER, A.L., "Biochimie" Vol.I, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1987, p.330

MIHAI ZAMFIR

Atitudinea managerilor faţă de schimbări

Numărul 11, din noiembrie 1991, al revistei Hydrocarbon Processing include la rubrica "Direcţii în management", un articol referitor la atitudinea managerilor faţă de schimbări, semnat de Eugene Raudseep, preşedinte al companiei Creative Research Inc., Princeton, New Jersey. Autorul articolului, care este licenţiat în psihologie al Princeton University, este o autoritate în domeniul creativităţii, domeniu în care a scris o serie de cărţi. De asemenea, a avut o contribuţie majoră la elaborarea cărţilor *Management and the Technical Professional* şi *Communication and the Technical Professional.*

Se prezintă un rezumat al articolului semnat de Eugene Raudseep în numărul 11, din noiembrie 1991, al revistei Hydrocarbon Processing.

Presupunerea că una dintre principalele funcţii ale managerilor este aceea de a adopta o poziţie corectă faţă de schimbări este general răspîndită. Totuşi, un aspect mai important, dar mai puţin evident, este acela că managerii trebuie să ştie să rezolve problemele create de rezistenţa la schimbare. Pentru realizarea obiectivelor unui proces de schimbare, managerul trebuie să-i facă pe ceilalţi să dorească să ajute, nefiind indicată obţinerea unor cîştiguri pe termen scurt, realizate prin forţă sau făcîndu-se uz de putere.

Rezistenţa la schimbare, mai ales atunci cînd este vorba de schimbări radicale, se datorează faptului că, adesea schimbarea este privită ca ceva impus. De asemenea, rezistenţa la schimbare se poate datora faptului că aceasta provoacă anxietate, deoarece generează nesiguranţă în legătură cu rezultatele pe care le va avea. Se pune întrebarea dacă schimbarea va reprezenta o îmbunătăţire faţă de situaţia existentă şi dacă merită să fie făcută.

În legătură cu instituirea unei schimbări se evidenţiază două aspecte de bază:

1. Conţinutul tehnic al schimbării;
2. Organizaţia umană în care va fi implementată schimbarea respectivă.

Modificarea tiparelor de gîndire ale angajaţilor, este critică pentru pregătirea lor în vederea acceptării schimbării. Acest lucru este valabil pentru orice fel de schimbare: reorganizare, introducerea unei noi linii de producţie, simplificarea muncii, introducerea unei noi tehnologii etc.

Unii manageri dedică cea mai mare parte a timpului şi aspectelor tehnice, nepsihologice ale activităţii lor. Neconcentrîndu-şi atenţia în direcţia rezolvării problemelor legate de influenţa psihologică a schimbării asupra angajaţilor, aceşti manageri sînt adesea în situaţia de a nu putea preveni sau înfrînge rezistenţa la schimbare. Aceasta în condiţiile în care rezistenţa este un aspect natural, intrinsec al procesului de efectuare a schimbărilor. Unora dintre manageri le este neplăcut să rezolve probleme legate de rezistenţa la schimbare, sau încearcă să le ignore, dar ambele aceste atitudini sînt contraproductive.

Pentru ca un manager să-şi evalueze capacitatea de agent al unei schimbări, autorul propune o serie de întrebări la care acesta trebuie să răspundă:

1. Care sînt punctele tari şi care sînt punctele slabe şi angajamentele pe care trebuie să le respecte? Ce poate face pentru a-şi spori capacitatea de a învinge inerţia, obiceiurile, practicile încetăţenite şi rezistenţa la schimbare din organizaţia în care lucrează?

2. Care este principala diferenţă care se va produce în urma adoptării programului de schimbare? Care este principalul obiectiv al programului de schimbare? Care sînt principalele obstacole şi probleme în calea realizării obiectivelor propuse?

3. Care sînt principalele probleme şi necesităţi ale factorilor de decizie sau ale colegilor, pe care managerul respectiv le-ar putea influenţa? Cum pot fi acestea transformate în probleme care să promoveze schimbarea susţinută de managerul respectiv?

4. Ce problemă va servi mai bine ca piatră unghiulară a programului de schimbare, în direcţia generării suportului din partea colegilor şi a succesului? Cît de eficient este programul elaborat de managerul respectiv în direcţia rezolvării necesităţilor organizaţiei din care face parte ?

5. Care vor fi principalii aliaţi ai managerului în programul de schimbare propus? Ale cui interese şi necesităţi vor fi mai bine servite de eforturile depuse de manager pentru realizarea schimbării? Cine vor fi cei care îi vor fi rivali, se vor opune sau vor manifesta resistenţă? Care sînt principalele puncte tari şi principalele puncte slabe ale acestora?

6. Va beneficia managerul respectiv de resursele şi sprijinul necesar din partea superiorilor săi şi a conducerii companiei? Care vor fi principalii săi susţinători în situaţia unor condiţii potrivnice?

7. Cine sînt cei care fac parte din diferite coaliţii? Cine este considerat a fi susţinătorul managerului respectiv? Cum va reuşi cel mai bine managerul să formeze o bază de putere: prin know-how, prin relaţii, prin reputaţia pe care o are?

8. Care sînt mecanismele care sînt utilizate în organizaţia respectivă pentru luarea deciziilor? Cum poate managerul utiliza sau schimba, în avantajul său, obiceiurile instituţionalizate legate de luarea deciziilor?

9. Va putea managerul obţine resursele necesare pentru ca efortul să fie eficient?

10. Care sînt limitele de risc pe care şi le pot asuma şefii şi aliaţii managerului?

11. Momentul sau situaţia organizaţiei sînt adecvate pentru programul de schimbare avut în vedere, sau îl pot împiedica?

12. Poate managerul respectiv face apel, ca pîrghii la presiuni sau evenimente externe cum ar fi medii de informare, schimbări economice, evenimente legislative sau asociaţii industriale?

Autorul consideră că pot exista şi alte considerente de care să se ţină cont, dar acestea 12, pe care le apreciază ca fiind de bază, oferă o estimare a probabilităţii succesului.

Întrucît punctul de vedere al unei singure persoane nu reprezintă o garanţie totală a aprecierii unei situaţii, managerul trebuie să apeleze la cineva calificat care să îl ajute să răspundă la întrebările respective. Fie că se apelează la cineva din cadrul organizaţiei, al cărei angajat este, fie la un prieten sau la un consultant, prin existenţa şi a unui alt punct de vedere sporesc considerabil şansele de evaluare obiectivă a situaţiei de către managerul respectiv.

Potrivit aprecierii autorului, pentru ca un manager să obţină sprijin pentru proiectul său, elementele cheie sînt următoarele:

1. Trebuie să se vorbească colegilor şi factorilor de decizie în termenii a ceea ce doresc aceştia şi nu în termenii a ceea ce doreşte managerul respectiv. Convorbirile individuale sînt mai eficiente decît prezentările făcute în grup. Prezentările făcute către grupuri sînt un mijloc important de comunicare şi de construire a imaginii. Cu toate acestea, ele sînt arareori eficiente atunci cînd cineva încearcă să înlăture prin ele rezistenţa la schimbare. Trebuie, de asemenea, avut în vedere faptul că într-un astfel de mediu greşelile sînt amplificate. Asupra unui grup nu se poate avea un prea mare control, un critic din audienţă putînd genera o atitudine negativă faţă de proiect.

2. Revenirea cu un telefon la persoanele cu care s-a discutat şi sublinierea cîtorva puncte cheie este utilă, înlesnind alte convorbiri viitoare.

3. Chiar şi în cazul unor întîlniri formale, managerul trebuie să contacteze cît se poate de multă lume cît se poate de repede, ceea ce îi va permite să le aprecieze reacţiile. În felul acesta managerul respectiv apare ca cineva din cadrul sistemului cu care se poate lucra.

4. Managerul trebuie să aibă obişnuinţa reţinerii numelor sau trebuie să aibă exerciţiul folosirii unor formulări care să nu necesite menţionarea numelui persoanei cu care vorbeşte.

5. Managerul trebuie să folosească orice mijloc de comunicare prin care să concentreze atenţia asupra programului său şi asupra sa.

6. Programul susţinut şi forma sa de prezentare trebuie să corespundă celui mai larg acceptat numitor comun, ţinîndu-se cont de diversele interese şi necesităţi evidenţiate în convorbirile individuale purtate.

7. Managerul trebuie să formuleze două sau trei idei cheie care să conţină esenţa programului prezentat. În timpul prezentării programului aceste idei cheie trebuie să se repete pentru a consolida tema programului şi pentru a împiedica audienţa să se piardă în detalii.

8. Dacă managerul este înfruntat de un opozant, orice manifestare de supărare trebuie controlată. Manifestarea supărării sau a furiei reduce, de regulă, şansele reuşitei.

9. Managerul trebuie să identifice toate necesităţile individuale sau la nivel de organizaţie trebuie să-şi prezinte proiectul astfel încît să aibă legătură cu cea mai mare parte a acestora, dacă nu chiar cu toate.

10. Nu trebuie uitată regula 80/20 conform căreia rezultatul este determinat în proporţie de 80% de 20% dintre persoanele implicate şi de 20% dintre probleme.

Autorul apreciază că managerul, care utilizează metode de convingere indirecte, are şanse de succes mai mari. O formă mai puţin directă de abordare a factorilor psihologici în procesul de schimbare este mai eficientă în depăşirea opoziţiei întîmpinate sau în cîştigarea cooperării, decît o abordare directă. Într-o abordare indirectă tonul este mai puţin declarativ şi, ca urmare, sînt şanse mai mici pentru declanşarea unui conflict sau a unei confruntări. Ca urmare, şansele neutralizării unei eventuale rezistenţe sînt mai mari. O abordare indirectă stimulează, de asemenea, înclinaţia spre cooperare a celor cu care se discută, mai curînd decît rezistenţa acestora la schimbarea propusă.

Abordarea de tip confruntare sau abordarea directă tind să genereze luptă, competiţie şi alte forme de rezistenţă. Opunerea forţei la forţă este o întreprindere epuizantă şi, adesea, fără rezultat. Competiţia poate satisface ego-ul unor manageri, dar, în aprecierea autorului, are arareori o eficienţă optimă. Chiar dacă un manager, care utilizează această tactică, reuşeşte să înfrîngă opoziţia, eficienţa rezultatului programului este diminuată ca urmare a rezistenţei care, în astfel de situaţii, tinde să se manifeste subteran. Acest lucru poate, în cele din urmă, transforma o victorie tactică temporară într-o înfrîngere permanentă.

Autorul înserează în cadrul articolului un test cu 12 puncte care trebuie să fie apreciate ca fiind "corecte" sau "incorecte" şi care, în funcţie de răspunsurile date arată cît de bun este un manager în prezentarea şi susţinerea eficientă a ideilor şi programelor sale şi cît de bun este acesta în învingerea rezistenţei la schimbare. În continuare se prezintă, testul, răspunsurile pe care autorul le consideră a fi adecvate, precum şi motivele pentru care acesta consideră ca fiind adecvat un răspuns sau altul.

1. Un manager trebuie să încerce să convingă, mai întîi, pe liderii "naturali" din cadrul organizaţiei şi pe urmă pe alţii. Acest lucru este *corect*, deoarece liderii "naturali" sau "neformali" au putere de influenţă, care poate fi utilizată în avantajul celui care prezintă un program sau o idee. O dată convinşi aceşti lideri pot neutraliza rezistenţa altora. Liderii neformali pot furniza informaţii despre modul în care ideea, sau programul de schimbare, vor fi primite de alţii. De asemenea, ei ar putea să ştie anticipat motivele de rezistenţă, putînd astfel ajuta la formularea unei strategii de convingere a celor care se opun.

2. Explicarea amănunţită a motivelor, care pledează pentru o schimbare, vor transforma, invariabil, rezistenţa la schimbarea respectivă în cooperare. Această presupunere este *incorectă*. Rareori rezistenţa la schimbare a fost înlăturată prin simpla explicare a unei necesităţi. Pentru înlăturarea rezistenţei trebuie să li se dea asigurări celor care urmează să fie afectaţi de schimbarea preconizată că nu vor pierde nici unul dintre beneficiile şi prerogativele de care se bucură. Explicarea faptului că o schimbare este bună pentru companie, sau că va avea ca rezultat o creştere a eficienţei activităţii, contribuie în mică măsură la reducerea rezistenţei la schimbare. Potrivit opiniei autorului, numai consideraţiile (dorinţe şi necesităţi) personale relevante pot oferi siguranţa că schimbarea va fi efectiv implementată.

3. Cunoaşterea a ceea ce este bine pentru subordonaţi este una dintre cele mai bune căi pentru a deţine controlul asupra rezistenţei la schimbare a acestora. *Corect.* Există ideea că este dificil de imaginat care este motivaţia unei persoane pentru a accepta o schimbare. Nu este aşa. Prin observaţie se poate determina ce place şi ce nu place unei persoane. Este, de asemenea, util de ştiut dacă o persoană este tipic pasivă, agresivă, cooperantă, dacă are o minte închisă şi este în mod predictibil încăpăţînată sau dacă este flexibilă şi cu o minte deschisă. Astfel de elemente comportamentale şi altele pot forma o bună părere despre ceea ce doreşte un subordonat, în general sau în mod deosebit, care sînt posibilităţile de a-l stimula şi care dintre dorinţele sale pot fi satisfăcute sau împiedicate de schimbarea propusă.

4. Este în general mai bine să se vorbească în grup cu cei ce urmează a fi afectaţi de schimbare şi nu cu fiecare persoană în parte. *Incorect.* Grupurile sînt mai greu de controlat; dacă în cadrul unei întîlniri în grup o persoană cu putere de convingere adoptă o atitudine negativă, alţi participanţi, care pot avea opinii diferite de cea exprimată, au tendinţa de a i se asocia, pot deveni mai puţin siguri de ei înşişi, mai puţin cooperanţi şi jenaţi de o eventuală confruntare.

Un alt motiv, pentru care este indicat să se poarte discuţii individuale, este acela că în felul acesta pot fi cîştigaţi susţinători pentru punctul de vedere expus, susţinători care, la rîndul lor pot influenţa pe alţii.

5. Managerii trebuie să fie preocupaţi constant de efectuarea de schimbări pentru a îmbunătăţi eficienţa departamentului. *Incorect.* Chiar dacă schimbările au căpătat un statut aproape sacrosanct, ele nu sînt întotdeauna necesare. Adesea înclinaţia către schimbare se datorează faptului că ceva *poate* fi schimbat, mai curînd decît faptului că ceva *trebuie* schimbat.

6. Managerii trebuie să se considere îndreptăţiţi să sugereze schimbări colegilor lor din alte departamente. *Incorect.* A sugera unui coleg manager necesitatea efectuării unei schimbări în departamentul pe care îl conduce, implică o critică la adresa modului în care acesta conduce departamentul respectiv. Indiferent cît de bune ar fi intenţiile cu care este făcută o astfel de intervenţie, ea nu va fi bine primită. În astfel de situaţii este indicat să se caute o modalitate indirectă de a face pe coleg să-şi dea seama de necesitatea unor schimbări.

7. Aplicarea unei bune propuneri de schimbare este adesea împiedicată de probleme irelevante. *Corect.* Multe idei bune nu sînt puse în aplicare datorită unor factori care nu au nimic în comun cu meritele intrinsece sau tehnice ale ideii respective. În cazul celor mai multe idei noi şi a schimbărilor care rezultă din acestea, factorul decisiv îl constituie psihologia celor implicaţi şi nu meritele intrinsece ale ideii.

8. Un manager trebuie să-şi anunţe cît mai din timp posibil subordonaţii cu privire la schimbările care îi vor afecta. *Incorect.* Să se spună sau să nu se spună din timp angajaţilor despre o schimbare nu reprezintă un aspect important. Simpla informare a oamenilor despre o schimbare, în mod obişnuit nu ajută decît dacă acest lucru este făcut astfel încît să le îndepărteze temerile legate de schimbarea respectivă şi să le satisfacă necesităţile şi dorinţele.

9. Dacă există o diferenţă de opinie în legătură cu o schimbare propusă, un argument logic ar trebui să fie suficient pentru ca divergenţa să fie rezolvată. *Incorect.* Afirmaţia de la punctul 9 se bazează pe ideea că o prezentare de fapte îl va convinge pe oponent să-şi schimbe părerea. Este însă mult mai probabil că oponentul va răspunde cu un contra-argument.

Pentru efectuarea unei schimbări într-o organizaţie, este mai probabil să aibă succes o cale de abordare persuasivă, mai curînd decît o abordare directă.

10. Este mai probabil să se opună rezistenţă atunci cînd este vorba de probleme de mare importanţă. *Incorect.* Definirea unei probleme prioritare este obiectivă. Orice propunere, chiar referitoare la probleme minore poate genera reacţii diferite, de la entuziasm la indiferenţă sau la respingere hotărîtă.

11. Sugestiile primite oferă idei de schimbare bune, pentru că ideile respective provin de la o parte neutră şi nu de la o persoană care este interesată în adoptarea sau respingerea lor. *Incorect.* Dacă o persoană responsabilă cu implementarea unei schimbări nu poate participa la elaborarea acesteia, rezultatele vor fi, în cel mai bun caz, echivoce. Cele mai eficiente sugestii pentru schimbare sînt create în contextul unui sistem. Cea mai mare parte a managerilor de nivel mediu sînt neliniştiţi în legătură cu reacţia pe care ar putea să o aibă şefii lor. Ca urmare, sînt reţinuţi în ceea ce priveşte asumarea de riscuri, care ar putea atrage atenţia asupra lor. De regulă, sprijinirea unei idei sau a unei schimbări la un nivel superior nivelului la care acestea vor fi implementate asigură succesul.

12. Schimbările recomandate de experţi sau consultanţi sînt acceptate cu uşurinţă. *Incorect.* Adesea un expert sau un consultant este o persoană din afară. Acesta trebuie să-şi dovedească aptitudinile şi capacitatea înainte ca auditoriul măcar să-l asculte, nemaivorbind de faptul că trebuie să convingă.

RANDSEEP, E., Hydrocarbon Processing, 70, nr. 11, 1991, p. 191

Poliesteri termoplastici - prevederi referitoare la consum

Consumul de poliesteri termoplastici (TPP) în America de Nord se prevede că va creşte într-un ritm de 7,5% pe an, atingînd 2,8 mrd. lbs în 1995. În ceea ce priveşte sortimentele netehnice, pieţele cu cel mai mare volum vor rămîne cele ale sticlelor pentru băuturi şi ale foliilor pentru alte aplicaţii decît la ambalaje, dar creşterea anuală cea mai mare se prevede că o va înregistra utilizarea la fabricarea de sticle şi borcane pentru alimente şi alte produse în afară de băuturi. Sortimentele de poliesteri termoplastici cu utilizări tehnice vor înregistra o cerere favorabilă în domeniul fabricării de piese pentru motoarele auto şi pe pieţele electrică şi electrotehnică. Se prevede ca pe plan mondial, cererea pentru poliesteri termoplastici să depăşească cererea înregistrată în America de Nord, întrucît pe piaţa europeană şi asiatică a băuturilor nealcoolice se trece la utilizarea de sticle de 2l fabricate din PET.

x x x Hydrocarbon Processing, 70, nr. 11, 1991, p.35

Piaţa bioxidului de titan

Conform unui studiu al firmei de consultanţă Frost & Sullivan, furnizorii de bioxid de titan vor beneficia, în următorii cîţiva ani, de o perioadă de prosperitate, ca urmare a creşterii preţurilor datorată ofertei reduse.

În S.U.A. se prevede o creştere a consumului general de pigmenţi anorganici de 26%, de la 2,95 mil. t în 1990, la 3,71 mil. t în 1995. Întrucît se aşteaptă ca preţurile pigmenţilor să crească ceva mai lent decît cele din economie în general, vînzările vor creşte numai cu 22%, de la 3,84 mrd $ în 1990, la 4,66 mrd.$ în 1995.

O excepţie de la regula menţinerii sau scăderii preţurilor relative o constituie bioxidul de titan, care deţine două treimi din piaţa totală. Vînzările de bioxid de titan vor creşte cu 22%, de la 2,32 mrd.$ în 1990, la 2,82 mrd.$ în 1995. Ca volum, vînzările de bioxid de titan vor creşte cu numai 15%, de la 1,02 mil. t la 1,17 mil. t. Oferta va deveni mai bună şi va fi însoţită de o reducere a preţurilor la intrarea în funcţiune a extinderilor de capacităţi prevăzute pentru sfîrşitul acestui deceniu.

Se prevede că, dintre pigmenţii anorganici, cea mai mare creştere în volum o va înregistra carbonatul de calciu. Consumul pentru acest produs va creşte cu 38%, de la 428,6 mil.$ la 584,7 mil.$. Producătorii de hîrtie fină adaptează din ce în ce mai mult utilizarea carbonatului de calciu la prelucrarea alcalină a hîrtiei.

Consumul de pigmenţi anorganici utilizaţi la fabricarea hîrtiei se aşteaptă să crească cu 39%, de la 1,11 mil. t în 1990, la 1,54 mil. t în 1995. Utilizările la fabricarea vopselelor şi a produselor de acoperire vor înregistra o creştere de numai 18%, de la 1,02 mil. t în 1991, la 1,21 mil. t în 1995. Pentru consumul în industria materialelor plastice se prevede o creştere de 28%, de la 310,3 mii t, la 396,1 mii t, în aceeaşi perioadă, în timp ce utilizările la fabricarea cernelurilor şi în ceramică vor creşte cu numai 13% şi, respectiv, 16%.

În ceea ce priveşte pigmenţii anorganici coloraţi, pe piaţa S.U.A. se va înregistra o creştere a ponderii importurilor. În condiţiile în care reglementările privind protecţia mediului înconjurător încurajează producătorii să caute culori alternative, se prevede o scădere a pieţei pigmenţilor de cadmiu cu aproape 20%, pînă în 1995, în timp ce consumul de pigmenţi pe bază de plumb se va menţine, în cel mai bun caz, la acelaşi nivel. După 1995, piaţa pigmenţilor pe bază de plumb va cunoaşte probabil conform prevederilor un declin semnificativ ca urmare a dezvoltării unor produse alternative mai puţin toxice, dar mai puţin stabile.

Produselor substitut pentru pigmenţii pe bază de plumb şi cadmiu, existente în prezent, le lipsesc adesea stabilitatea la temperaturi înalte şi alte proprietăţi necesare în multe aplicaţii.

Piaţa oxizilor de fier, a negrului de fum şi a altor pigmenţi care nu sînt afectaţi de reglementările referitoare la mediul înconjurător, se prevede că va creşte cu 17-21% în perioada 1990-1995.

x x x SÖFW Journal, nr. 2, 1992, p.104

Bioxid de titan - noi investiţii

Grupul Tioxide a anunţat o serie de iniţiative importante care confirmă plasarea sa printre principalii producători de bioxid de titan din lume şi poziţia sa de lider al pieţei europene pentru acest produs. Iniţiativele menţionate includ: investirea a 90 mil. £ pentru ameliorarea situaţiei ecologice a instalaţiilor grupului de la Calais, Franţa şi Grimsby, Anglia; ieşirea din probe a instalaţiei via clor "Icon" de la Greatham, Anglia, care va utiliza o tehnologie complet nouă; efectuarea de studii referitoare la noi instalaţii via clor în America de Nord şi Australia; crearea unei noi structuri organizatorice în vederea îmbunătăţirii asistenţei acordate clienţilor şi a eficienţei unităţilor productive ale grupului.

Conform afirmaţiilor grupului Tioxide, aceste dezvoltări demonstrează angajarea societăţii în consolidarea pe termen lung a activităţii sale.

x x x Materie Plastiche ed Elastomeri, nr.11, 1991, p.522

Nou catalizator pentru metanol

Cercetătorii de la Universitatea din New South Wales (UNSW) din Australia au dezvoltat un catalizator pentru transformarea gazului de sinteză în metanol. Catalizatorul se obţine prin dizolvarea aluminiului dintr-un aliaj de cupru, zinc şi aluminiu, utilizînd sodă caustică, obţinîndu-se astfel o structură poroasă, spongioasă, formată în principal din cupru metalic cu aproximativ 5% oxid de zinc distribuit pe suprafaţa cuprului.

Conform afirmaţiilor cercetătorilor care au dezvoltat noul catalizator, cuprul şi zincul sînt catalizatori slabi pentru procesul de transformare a gazului de sinteză în metanol, dacă sînt utilizaţi separat, dar utilizaţi împreună într-o structură adecvată au un efect catalizator de două ori mai eficient decît al oricărui alt catalizator. problema o constituie plasarea oxidului de zinc acolo unde trebuie, lucru pe care cercetătorii australieni au reuşit să-l facă.

Noul catalizator a fost brevetat şi, conform aprecierii cercetătorilor care l-au dezvoltat, care caută parteneri industriali pentru producerea sa la scară comercială, cererea mondială pentru acest tip de catalizator se situează în jurul a 9 000 t/an.

x x x Journal of Scientific & Industrial Research, 50, nr.12, 1991, p.984

Acord Mona-Witco în domeniul activităţii de marketing

Compania Mona Industries Inc. (S.U.A.), producătoare de produse chimice speciale şi de agenţi de suprafaţă, a încheiat cu Witco S.A., Paris, unul dintre principalii producători europeni de agenţi de suprafaţă, un acord conform căruia aceasta din urmă va acţiona ca agent pentru activităţile de marketing şi vînzări pentru gama de produse Phospholipids a firmei Mona şi pentru produsele amfoterice fosfatate denumite Phosphoterics. Potrivit acordului încheiat între cele două companii, Witco S.A. poate fabrica aceste produse în Franţa, dacă este necesar. Firma Witco S.A. va comercializa, de asemenea, o parte din produsele amfoterice pe bază de imidazolină fabricate de firma Mona şi cunoscute sub denumirea de Monaterics.

Compania Witco S.A. se va ocupa de activităţi de marketing, vînzare, distribuţie şi asistenţă tehnică pentru produsele menţionate, în Europa.

x x x SÖFW Journal, nr.1, 1992, p.55

O nouă organizaţie de marketing înfiinţată de producătorii de sulf din Canada

Douăzeci şi şapte dintre principalii producători de sulf din Canada au format o nouă organizaţie cu activitate de marketing pentru exportul de sulf. Noua companie, care poartă denumirea de Prism Sulphur Corporation, şi-a început activitatea la începutul anului 1992.

Producătorii canadieni de sulf speră ca prin formarea organizaţiei să se reducă riscul unei competiţii intense între ei pe pieţele externe, aşa cum s-a întîmplat în vara anului 1991. Principalul scop al noii companii este de a asigura o activitate de marketing mai ordonată şi mai sistematică şi de a schimba tendinţa puternică de scădere a preţurilor care s-a manifestat în cursul anului 1992. Preşedintele noii organizaţii a declarat că se crede că "existenţa unei singure organizaţii care să se ocupe de exporturile de sulf în afara continentului, va oferi acţionarilor organizaţiei posibilităţi semnificative de reducere a costurilor, sporindu-şi astfel competitivitatea globală pe pieţele externe. Prism va oferi clienţilor săi o mai mare siguranţă a livrărilor şi o gamă mai largă de servicii de marketing.

Printre acţionarii organizaţiei Prism se numără toţi membrii fostei organizaţii de marketing Consulex, cu excepţia Brymore Energy şi a Sulfak Resources, cît şi şapte noi membri: Amoco Canada Petroleum, Mobil Oil Canada, Pan Canadian Petroleum, Petro-Canada, Schell Canada, Star Oil and Gas şi Suncor Inc.

Prism Sulphur Corp se va ocupa de activitatea de marketing pentru aproape întreaga producţie de sulf din Alberta, în timp ce majoritatea producţiei din British Columbia continuă să fie comercializată de Petrosul. Deşi Petrosul a pierdut Petro-Canada şi alţi doi membri în favoarea noii organizaţii Prism, Petrosul, care a semnat recent acorduri de marketing cu alţi trei producători de sulf canadieni - PCC Energy INC., Ocelot Energy INC. şi Columbia Gas Development - ceea ce a făcut ca numărul membrilor săi să crească la 14, îşi menţine, în continuare, poziţia de principal prelucrător şi comerciant independent pentru sulful din Canada.

Dorind să creeze pieţe pentru noile capacităţi care urmează să intre în funcţiune în Canada în scurt timp, furnizorii canadieni de sulf au redus preţul ex Vancouver la 65$/t fob. În acelaşi timp, de la 1 decembrie 1991, preţul sulfului produs în Arabia Saudită a fost fixat la 65$/t.

x x x Sulphur, nr.218, (ianuarie-februaire) 1992, p.8
x x x Fertilizer International, nr.305, (ianuarie) 1992, p.6 şi nr.306, (februarie) 1992, p.14

Comunitatea Statelor Independente: O nouă companie pentru exportul potasiului

Trei principali producători de potasiu din fosta U.R.S.S. - Byeloruskali, Uralkali şi Sylvinit au format o sicietate mixtă pentru comercializarea potasiului. Noua companie, denumită Belurs GmbH funcţionează în Austria, la Viena. Fiecare dintre cei trei acţionari deţine cîte 22%, în timp ce Agrochimexport deţine 20%, iar restul de 14% din acţiuni este deţinut de Nordex, o companie austriacă de comerţ.

Noua companie va comercializa potasiul produs de cele trei firme care au înfiinţat-o în fostele ţări socialiste din estul Europei, precum şi în alte ţări foste membre ale CAER cum sînt China, Coreea de Nord şi Vietnam. Belurs GmbH speră să poată fi curînd în măsură să facă investiţii pentru îmbunătăţirea instalaţiilor portuare, posibil la Mariupol, în Ucraina, unde în prezent nu se dispune de spaţii de depozitare acoperite, sau într-unul din porturile din Orientul Îndepărtat, cum ar fi Vanino. Cea mai mare parte a tranzacţiilor noii companii de export se vor face pe baze comerciale, deşi unele tranzacţii s-ar putea să se facă în contrapartidă.

Byeloruskali, Uralkali şi Sylvinit dispun împreună de capacităţi de producţie pentru K_2O de aproximativ 11,5 mil tone. În trecut exporturile sovietice de potasiu au totalizat circa 3,0-3,5 mil. tone K_2O. Din totalul exporturilor efectuate în trecut, aproximativ 2 mil. de tone, în medie, erau exportate în Europa de est. Ca urmare a schimbărilor socio-economice şi politice care au avut loc în Europa de est, exporturile de potasiu ale fostei U.R.S.S. au scăzut la în jur de 1 mil tone în 1990 şi la şi mai puţin în 1991.

x x x Phosphorus & Potassium, nr.177, (ianuarie-februarie) 1992, p.8
x x x Fertilizer International, nr.306, (februarie) 1992, p.14

Noua perspectivă a cererii şi ofertei de sulfat de amoniu pe plan mondial

Sulfatul de amoniu a fost produs pentru prima oară, în cantităţi mari, la sfîrşitul secolului al XIX-lea, cînd era obţinut ca subprodus în instalaţiile de gaze de cocserie din ţările cu industrie dezvoltată. Mai tîrziu, înainte de primul război mondial, a început producţia propriu-zisă a sulfatului de amoniu, utilizînd amoniac şi acid sulfuric. Mai recent, sulfatul de amoniu a fost obţinut drept coprodus în fabricarea intermediarilor pentru fibrele sintetice, ca de exemplu, a caprolactamei utilizată în fabricarea nylonului 6, acrilonitrilului şi metilmetacrilatului. Sulfatul de amoniu recuperat din fabricarea caprolactamei, împreună cu cel de la instalaţiile de gaze de cocserie, a însumat peste 50% din capacitatea totală, pe plan mondial, de sulfat de amoniu. Majoritatea capacităţilor noi de sulfat de amoniu, care vor intra în funcţiune în următorii cîţiva ani, se vor baza pe coprodusul provenit din instalaţii proiectate de caprolactamă.

În anul 1989, producţia de sulfat de amoniu a fost de 3,77 mil. t N, în comparaţie cu 3,78 mil. t în 1985, pe baza capacităţii de producţie pe plan mondial de 5,5 mil. t N. Tot anul 1989, consumul mondial de sulfat de amoniu a fost de 2,7 mil. t.

Regiunea cu producţia cea mai mare de sulfat de amoniu este Europa de est, care în 1989 a avut un total de 1,1 mil. t N. Producţia a fost obţinută aproape exclusiv, ca subprodus sau coprodus, iar cea mai mare cantitate a provenit din fosta R.D.Germană. Recent însă, s-a anunţat oprirea din funcţiune a instalaţiei de sulfat de amoniu de la Leuna, în fosta R.D.G. Instalaţia, care avea o capacitate de 1,2 mil. t/an sulfat de amoniu, a funcţionat în 1990 la capacitatea de 600 - 800 000 t/an şi datorită faptului că preţurile au crescut, în decembrie 1990, producţia de sulfat de amoniu din instalaţia de la Leuna, a ajuns la aproximativ 300 000 t/an. Instalaţia a fost închisă fiind neeficientă. Producţia de sulfat de amoniu de la instalaţia de caprolactamă de la Leuna nu a fost însă afectată. Capacitatea de la această sursă este de aproximativ 170 000 t/an.

Industriile de oţel şi fibre au rămas relativ optimiste în anii recenţi în Europa de est. De aceea capacitatea de producţie de sulfat de amoniu de 1,27 mil. t N nu a scăzut cu aceeaşi intensitate ca în alte regiuni. Fosta Uniune Sovietică însumează aproximativ 60% din capacitatea totală a Europei de est şi are, în prezent, în construcţie, un cuplu de instalaţii de caprolactamă cu o capacitate de 150 000 t/an. De asemenea în Polonia instalaţiile îşi măresc capacităţile. Instalaţia de caprolactamă din cadrul complexului de îngrăşăminte Azotowe Pulawy, a intrat în funcţiune în 1970, utilizînd benzen, ca materie primă. Instalaţia, care a avut o capacitate proiectată de 50 000 t/an, nu a produs niciodată mai mult de 40 000 t/an caprolactamă dar, în prezent, se realizează o modernizare a acesteia pentru a ajunge la capacitatea proiectată de 50 000 t/an. Instalaţia produce în prezent aproximativ 2,8 t sulfat de amoniu/t caprolactamă şi în 1990 producea 100 000 t sulfat de amoniu, în comparaţie cu 94 000 t în 1989. Evident, dacă se va realiza modernizarea, producţia va creşte pînă în 1993 cînd proiectul propus se prevede să fie complet. De asemenea, sulfat de amoniu drept coprodus se fabrică în instalaţia de caprolactamă din cadrul complexului de îngrăşăminte Zachlady Azotowe Târnowo, Polonia. În această instalaţie, în 1990 au fost produse 280 000 t sulfat de amoniu, mai puţin faţă de anul 1989 cînd s-au produs 319 000 t.

Consumul de sulfat de amoniu în Europa de est a fost în 1989 de 609 000 t N iar exportul, în acelaşi an, a fost de 283 000 t N. Asia este al doilea mare producător de sulfat de amoniu, producînd, în 1989, 942 000 t N. Aproximativ 70 - 75% din producţia Asiei este obţinută prin sinteză (cu excepţia Japoniei), în timp ce majoritatea regiunilor industrializate îl obţin ca subprodus sau coprodus. În anii recenţi însă, a crescut interesul şi în Asia faţă de noile preocupări în producerea sulfatului de amoniu drept coprodus. Dacă toate proiectele propuse vor fi realizate, Asia, ca regiune, va deveni principalul producător pe plan mondial, depăşind Europa de est. Sînt utilizate diferite procedee, care pot maximaliza sau minimaliza producţia de sulfat de amoniu, procedeul Stamicarbon avînd randamentul între 1,8 şi 4,5 t sulfat de amoniu/t de caprolactamă.

În ţările cu industrie dezvoltată, tendinţa a fost spre minimalizarea producţiei de sulfat de amoniu, fiind în contrast cu noile proiecte de caprolactamă din Asia, unde se utilizează adesea procedee, care maximalizează producţia de sulfat de amoniu. Japan Urea şi Ammonium Sulphate Industry Association au planificată, în prezent, creşterea producţiei de sulfat de amoniu, care va fi exportat, în bună parte, în China, unde consumul a crescut în ultimii cîţiva ani. Guvernul din Thailanda a dat aprobare în anul 1990 pentru construirea unei noi instalaţii de caprolactamă. Aceasta va fi prima instalaţie din ţară, care va produce sulfat de amoniu drept coprodus. Instalaţia, care va produce peste 420 000 t/an sulfat de amoniu, este prevăzută a intra în funcţiune în anul 1993 şi va avea sediul la Rayong, în cadrul complexului existent al firmei Thai Petrochimical Industry. Cînd instalaţia va fi completă, va produce suficient sulfat de amoniu pentru a acoperi cererea din Thailanda, care este de aproximativ 500 000 t/an. În Coreea de Sud, firma Tongyang Nylon Co., a încheiat un contract, în august 1990, cu firma Zimmer AG pentru furnizarea de know-how şi lucrări de inginerie pentru o instalaţie de caprolactamă cu o capacitate de 120 000 t/an care va produce, drept coprodus, sulfat de amoniu în cantitate de 320 000 t/an. Costul instalaţiei va fi de 507 mil $, va avea sediul la Ulsan şi va intra în funcţiune la mijlocul anului 1993. De asemenea firmele Namhae Chemical Corporation şi Kolon Industries, au semnat un contract cu DSM din Olanda pentru construirea unei instalaţii de caprolactamă cu capacitate de 140 000 t/an. Societatea mixtă va avea denumirea de Hanhwa Lactam Co., şi se prevede să pună în funcţiune instalaţia în 1994. Instalaţia, care va costa 200 mil$, se va baza pe procedeul Stamicarbon şi va fi proprietate 50% DSM, 30% Kolon şi 20% Namhae. Tot în Asia, este în construcţie o instalaţie de caprolactamă la Vadodara, India, cu o capacitate de 75 000 t aparţinînd firmei Gujarat State Fertilizers, pe baza procedeului BASF. În China este în construcţie o instalaţie de caprolactamă la Nanjung cu o capacitate de 50 000 t/an, care va utiliza procedeul Stamicarbon. Aceasta va intra în funcţiune în anul 1992. În plus, alte trei instalaţii de caprolactamă sînt prevăzute a fi construite în Asia: o instalaţie de 50 000 t la Yueyang, Hunan în China, alta de 100 000 t în Malaezia şi

ultima, de 50 000 t în Taiwan la Kaohsuing.

Europa de vest a produs peste 680 000 t N sulfat de amoniu în anul 1989, în comparaţie cu 771 000 t N în 1985. Consumul în 1989 a fost de 355 000 t N, în timp ce importul a fost de 323 000 t N şi excesul de 426 000 t N a fost exportat în regiuni, ca de exemplu, America Latină şi Asia. Nu sînt prevăzute noi proiecte în această zonă. De asemenea nu este prevăzută o creştere a producţiei. Capacitatea de producţie a instalaţiilor de sulfat de amoniu a scăzut. Producţia de sulfat de amoniu, ca subprodus, a scăzut ca rezultat al reducerii capacităţilor de producţie a oţelului şi drept consecinţă a perfecţionării procedeelor de cocsificare ca de exemplu, utilizarea cocsului de petrol cu conţinut scăzut de sulf. Într-o perioadă de 10 ani capacitatea de producţie a instalaţiilor de sulfat de amoniu din Europa de vest, a scăzut de la 1,4 mil. t N la puţin peste 1,0 mil. t N.

În America de Nord producţia de sulfat de amoniu în 1989 a fost 575 800 t N în comparaţie cu 490 000 t N în 1985. O serie de instalaţii de sulfat de amoniu, obţinut prin sinteză, au fost închise la mijlocul anilor '80. Producţia de subprodus s-a micşorat de asemenea datorită schimbării tehnologiilor în industria oţelului. Totuşi, capacitatea de sulfat de amoniu din America de Nord a primit un impuls cînd firma Esso Resources Canada Ltd a pus în funcţiune instalaţia sa la Redwater, Alberta, în 1986/87 cu o capacitate iniţială de 25 000 t/an. Instalaţia este în prezent în funcţiune la capacitatea totală, respectiv 50 000 t/an N sulfat de amoniu. Consumul de sulfat de amoniu în America de Nord a fost în 1989 de 198 000 t N, exportul 200 000 t N iar importul de aproximativ 71 000 t N.

În America Centrală şi de Sud industria sulfatului de amoniu se bazează aproape în întregime pe produsul prin sinteză. America Centrală a produs 282 700 t N, toată cantitatea fiind obţinută prin sinteză, afară de o instalaţie de caprolactamă proprietate a firmei Univex din Salamanca, Mexic, unde se obţine sulfatul de amoniu ca subprodus. În Mexic se prevăzuse creşterea capacităţii de producţie a sulfatului de amoniu prin construirea unei noi instalaţii de sulfat de amoniu la Mexicana de Cobre' s La Caridad şi a unei instalaţii de caprolactamă a firmei Mexaro la Coatzacoalcos. Totuşi proiectul instalaţiei de caprolactamă a fost anulat, iar noul proiect, pentru produsul obţinut prin sinteză, a fost amînat nedefinit.

În 1989, consumul de sulfat de amoniu în America Centrală a fost de 360 700 t N, din această cantitate, peste 100 000 t N s-au importat.

Consumul în America de Sud a fost în 1989 de 165 200 t N din care 100 000 t N s-au importat. Capacitatea de producţie în America de Sud este de aproximativ 109 000 t, care poate creşte la 200 000 t N, dacă noile proiecte vor fi aprobate. O nouă instalaţie de caprolactamă a fost propusă la Ensenada în Argentina, care va produce 13 000 t/an N sulfat de amoniu şi un cuplu de proiecte de instalaţii de acrilonitril sînt de asemenea luate în consideraţie în această regiune. S-a anunţat de asemenea, modernizarea instalaţiei de caprolactamă a firmei Nitrocarbono, din Camacari, Brazilia.

În Africa consumul de sulfat de amoniu a fost de 118 500 t N în 1989 pe baza producţiei de 40 800 t N şi a unui import excedentar de 90 000 t N. În afară de produsul obţinut ca subprodus în industria oţelului din Africa de Sud, restul produsului în Africa s-a fabricat prin sinteză. În Oceania producţia de sulfat de amopniu a însumat 43 200 t N în 1989, iar consumul a fost de 28 100 t. Capacitatea în această regiune este de aproximativ 100 000 t N.

În Orientul Mijlociu consumul de sulfat de amoniu este de asemenea foarte mic. Acesta totaliza 20 000 t N în 1989, 11 000 t N producţie şi 9 000 t N importul.

Perspectivele industriei de sulfat de amoniu. În anii recenţi, cererea de sulfat de amoniu ca îngrăşământ cu azot, a scăzut, fiind înlocuit cu produse mai concentrate, ca de exemplu ureea şi azotatul de amoniu. Totuşi sulfatul de amoniu este în prezent recunoscut ca produs, care poate combate deficienţa de sulf din sol, care a fost identificată în aproximativ 70 de ţări. În afară de conţinutul de aproximativ 21% azot, sulfatul de amoniu mai conţine 24% sulf. Sistemele de granulare perfecţionate pot contribui la stimularea interesului pentru acest produs.

Pe plan mondial se face un efort pentru reducerea nivelului de dioxid de sulf din atmosferă, care contribuie în schimb la reducerea acestei surse de sulf pentru plante. Această situaţie poate conduce desigur la creşterea consumului de sulfat de amoniu, datorită valorii nutritive a acestuia.

Capacitatea de producţie a instalaţiilor de sulfat de amoniu se prevede deja să crească în următorii cîţiva ani, în special în Asia. Consumul în această regiune se prevede, de asemenea, să crească, avînd în vedere creşterea importantă a populaţiei, iar acest îngrăşământ este tradiţional, utilizat pentru creşterea orezului, ceaiului, fructelor citrice şi viţei de vie.

x x x Nitrogen, nr. 192, iul.-aug. 1991, p. 10

L.P.

Perspectivele industriei petrochimice în ţările ASEAN

În prezent, în afară de natura ciclului global dominant al industriei chimice sînt adăugate multe evenimente majore, care vor contribui la mărirea impactului asupra industriei. Unele din principalele evenimente sînt următoarele:

- scăderea valorii dolarului SUA şi o rapidă fluctuaţie a preţului ţiţeiului;
- intrarea ţărilor din Europa de est pe piaţa industriei petrochimice;
- stabilirea Comunităţii Europene ca singură piaţă;
- apariţia unor noi zone ale liberului schimb;
- criza din Golful Persic;
- micşorarea capitalului pe pieţele mondiale.

Toate aceste fenomene, precum şi altele, au dus la deteriorarea situaţiei economice pe plan mondial. După o perioadă de performanţe deosebite, în anii 1988 şi 1989, în prezent apare o perioadă de nesiguranţă. În această conjunctură, se va descrie mai jos evoluţia viitoare a ţărilor ASEAN. Cu o populaţie, în 1990, de 325 mil. şi cu actualul ritm de creştere al consumului de produse petrochimice, necesarul de produse derivate din olefine este de aproximativ 1 mil. t. Pentru ca acest necesar să fie asigurat din producţia proprie, a regiunii, vor fi necesare aproximativ patru complexe de produse olefinice şi două complexe de produse aromatice, care să funcţioneze la scară mondială. Dezvoltările recente ale industriei petrochimice din ţările ASEAN (Association of South East Asian Nations), care cuprinde ţările: Brunei, Indonezia, Malaezia, Filipine, Singapore şi Thailanda, presupun bune perspective pentru viitorul apropiat. Situaţia actuală şi perspectivele industriei petrochimice din aceste ţări este prezentată în tabelul 1:

Tabelul 1

INSTALAŢIILE ACTUALE ŞI CELE PREVĂZUTE ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ DIN ŢĂRILE ASEAN

Ţara	Instalaţii în 1990	Instalaţii 93 / 94 (anunţate la sfîrşitul anilor '80)
Brunei	Rafinării de ţiţei şi gaze, instalaţii GNL pentru export	
Indonezia	Rafinării de ţiţei şi gaze; instalaţii de GNL pentru export; complex de produse aromatice; cîteva instalaţii de produse derivate	4 instalaţii pe bază de nafta; complex de produse olefinice în principal pentru uz intern
Malaezia	Rafinării de ţiţei şi gaze, instalaţii GSP; instalaţie de GNL pentru export; instalaţii de PP, MTBE în construcţie; cîteva instalaţii de produse derivate	1 complex de gazeificare a etanului; 1 complex pe bază de nafta
Filipine	Cîteva instalaţii de produse derivate din produse petrochimice	Un complex de produse olefinice, a fost amînat
Singapore	Rafinăriile de ţiţei importat; complex pe bază de nafta	Restructurarea industriei de rafinare; diverse proiecte de produse aromatice orientate pentru export
Thailanda	Puţin ţiţei, gaze suficiente; instalaţii GSP; primul complex de produse olefinice; multe instalaţii de produse derivate din produse petrochimice	Al doilea complex de produse olefinice; primul complex de produse aromatice; (produsele obţinute sînt consumate în principal în ţară)

Din cele opt complexe de produse olefinice şi cîteva complexe de produse aromatice anunţate pentru ţările ASEAN la sfîrşitul anilor '80, nu toate vor fi realizate, în principal, din cauza tendinţei generale a micşorării ritmului de creştere al economiei pe plan mondial. Se anticipează că nu mai mult de jumătate din aceste proiecte anunţate vor fi în funcţiune la mijlocul anilor '90.

Indonezia, cu substanţiale rezerve atît de ţiţei cît şi de gaze naturale, a mărit consumul intern, satisfăcînd cererea de produse petrochimice a celorlalte ţări ASEAN şi are în plan reducerea puternică a importurilor de produse de bază şi produse principale derivate şi dezvoltarea intensă a industriei petrochimice. Localizată între Malaezia şi Australia, Indonezia, pe locul cinci pe plan mondial din punct de vedere al populaţiei, cuprinde aproape 14 000 insule. Este cel mai mare producător de petrol, printre ţările din sud-estul Asiei, cu o producţie de 1,6 mil. bl/zi. Ocupă locul 13 printre producătorii de ţiţei pe plan mondial, locul şase printre ţările OPEC şi dintre cele 60 zăcăminte de ţiţei cunoscute în această ţară, numai 14 sînt dezvoltate pînă în prezent. Este de asemenea pe locul 1 în rîndul exportatorilor de GNL, furnizînd 40% din piaţa mondială. În timp ce majoritatea produselor finite provenite din petrol, ca de exemplu: materialele plastice, conductele din PVC şi fibrele sintetice sînt bine dezvoltate, materiile prime de bază din industria petrochimică sînt în întîrziere. Indonezia produce uree, metanol şi amoniac, însă se bazează pe import pentru multe alte produse petrochimice şi produse derivate printre care: polietilenă de densitate joasă şi înaltă, polipropilenă, PVC şi polistiren. Se prevăd investiţii de 6 mrd. $ în industria chimică de bază, din care cea mai mare parte pentru industria petrochimică.

În Thailanda zăcămintele abundente de gaze naturale, descoperite la mijlocul anilor '70, au constituit un catalizator pentru proiectul ambiţios, la scară industrială, în valoare de mai multe miliarde dolari. Guvernul thailandez a cheltuit aproximativ 3 mrd. $ pentru dezvoltarea infrastructurii. În anul 1981 programul de dezvoltare cuprinde trei mari obiective: descentralizarea activităţilor economice din Bangkok, dezvoltarea a două porturi la mare, cu conducte de adîncime şi dezvoltarea rafinăriilor de ţiţei şi a industriei petrochimice la Map Ta Phut. Ritmul de creştere al cererii la olefine, poliolefine şi PVC este în medie 15-18%. Această cerere nu poate fi acoperită numai cu producţia internă şi atunci importă din America de Nord, din ţările din nord-vestul Europei şi uneori din Asia de est (cînd există în exces). Prin urmare, regiunea ASEAN este un teren de dumping "dumping ground" pentru produsele petrochimice din alte regiuni. Consecinţa este că atunci cînd piaţa mondială este slabă, preţurile în Thailanda, şi în toată regiunea ASEAN, sînt mari şi invers, cînd este o abundenţă de produse petrochimice, preţurile în această regiune sînt mici, egale numai cu costul în numerar şi uneori cu costul variabil al producţiei din regiunea exportatoare. Primul complex petrochimic din Thailanda a fost un exemplu de cooperare între sectorul de stat şi cel privat. Separarea gazelor naturale furnizează materiile prime, etanul şi propanul în complexul de olefine al companiei mixte sector public şi privat National Petrochemical Corporation Limited (NPC). Acest complex a intrat în funcţiune în 1984 cu o participare de 49% Petroleum Authority of Thailanda şi 51% patru sectoare private şi două grupări neutre. Complexul are o instalaţie de etilenă cu capacitate de 315 000 t/an, una de propilenă cu capacitate de 315 000 t/an şi una de propilenă 105 000 t/an. Complexul mai are şi instalaţii de polietilenă, clorură de vinil, PVC şi polipropilenă. Problemele de poluare au fost rezolvate prin selecţia procedeelor, a maşinilor şi echipamentelor, tratarea apei etc. Primul complex (NPC1) de olefine-poliolefine nu satisfăcea însă cererea internă, fiind necesar importul în special de produse derivate din produsele aromatice, astfel că, în 1988 a început a doua fază de dezvoltare (NPC2). Instalaţiile noului complex se prevăd să intre în funcţiune în 1993/1994. Acesta va produce etilenă, propilenă, benzen, xileni, butadienă, caprolactamă precum şi MTBE, MEK, metilmetacrilat, acid tereftalic, clorură de vinil şi materiale plastice.

Avînd în vedere cele de mai sus, structura comerţului pe plan mondial va suferi schimbări. Ţările din regiunea ASEAN nu vor fi multă vreme o "zonă de dumping" pentru produsele petrochimice. Se prevede ca, spre sfîrşitul anilor '90 şi în următorul secol, industria petrochimică din regiunea ASEAN să fie dezvoltată. Ritmul de creştere în industria petrochimică în această regiune să fie de 10-15% pe an pentru o decadă sau două.

XXX: Hydrocarbon Processing, mai 1991, p.50F, 70, 118C

L.P.

Situaţia sulfatului de potasiu pe plan mondial

Sulfatul de potasiu este considerat un îngrăşămînt cu caracteristici speciale, reflectînd atît preţul cît şi aplicaţiile acestuia. Preţul curent pentru sulfatul de potasiu este între 185 şi 195 $/t f.o.b. US Gulf. În general, costul acestuia este de două ori mai mare decît principalul îngrăşămînt cu potasiu KCl şi este deci o formă costisitoare de K_2O. Utilizarea acestuia este limitată la culturile de tutun, viţă de vie şi fructe citrice, care sînt sensibile la clorură şi deci nu pot fi fertilizate cu KCl. Sulfatul de potasiu are şi o altă utilizare importantă în fabricarea îngrăşămintelor complexe NPK pe bază de sulfat pentru utilizări în zone deficitare în sulf. Acesta din urmă este în special cazul Europei de vest care fabrică îngrăşăminte NPK pentru export. Sulfatul de potasiu (K_2SO_4) însumează aproximativ 5% din consumul mondial de K_2O, respectiv 1,5 mil.t/an K_2O. Peste 80% K_2SO_4 se consumă sub formă de pulbere, însă produsul granulat devine din ce în ce mai solicitat. Producţia mondială de K_2SO_4, care este estimată la 4 mil. t/an, se bazează pe două procedee de fabricaţie. Unul utilizează KCl extras din mineral sau din saramură, celălalt se bazează pe tratarea KCl cu acid sulfuric, producîndu-se K_2SO_4 sau sulfat de sodiu. Mai puţin de jumătate din producţia mondială se bazează pe ultimul procedeu.

Mai mult de jumătate din capacitatea de producţie mondială se află în Franţa, SUA, Coreea de Sud, Taiwan. Comunitatea Statelor Independente (fosta URSS) deţine ceilalţi principali producători pe plan mondial. Cu excepţia Japoniei şi Comunităţii Statelor Independente, pentru toţi ceilalţi producători menţionaţi, comerţul devine un factor important.

Actualul comerţ internaţional este apreciat la 2 mil. t/an, din care majoritatea este deţinută de doi mari producători pe plan mondial, Tessenderlo Chimie din Belgia şi Kali und Salz din Germania. În afară de producătorii din Belgia şi Germania, alţi producători din Europa de vest, în ordinea importanţei sînt: Italia, Finlanda, Spania, Suedia şi Grecia.

Dominanţa primilor doi mari producători se remarcă şi în ceea ce priveşte producţia de KCl, fiind de asemenea pe primele locuri în comerţul internaţional. Tessenderlo Chimie are trei instalaţii de K_2SO_4, din care două produc şi sulfat de sodiu. Instalaţiile au sediul la Ham, Tessenderlo şi Vilvoorde în Belgia. Cea mai mare instalaţie este la Ham, care produce numai SO_4K_2, a cărei capacitate de producţie este de 500 000 t.

Celelalte două au o capacitate însumată, aproximativ cît prima. Producţia, de la toate instalaţiile, a ajuns în 1990 la 700 000 t. O parte importantă a materiei prime folosite de Tessenderlo Chimie provine de la firma Mines Des Potasses d' Alsace (MDPA). Tessenderlo Chimie prevede mărirea capacităţii de producţie în viitorul apropiat.

În Germania sînt trei instalaţii la: Hattorf, Dorndorf şi Wintershall. Cele trei instalaţii au o capacitate de aproximativ 1 mil. t/an. Cea mai mare este la Hattorf, producînd peste 600 000 t/an K_2SO_4. Cea mai mică, la Dorndorf, singura cu sediul în fosta R.D.Germană, se prevede a fi închisă în viitorul apropiat, ca rezultat al planului de modernizare al minei Werra.

În Italia singurul producător este firma Italkali, care are două instalaţii. Acestea au sediul la Casteltermi şi Pasquasia în Sicilia. Italkali produce, de asemenea, o cantitate mică de sulfat de magneziu şi potasiu.

Cele două instalaţii de sulfat de potasiu au o capacitate estimată la aproximativ 500 000 t, capacitatea fiind aproape egală la ambele instalaţii. În cea mai mare parte a anilor '80, Italkalia a lucrat numai la 50-60% din capacitatea totală de producţie. Rafinăria de la Casteltermini a fost modernizată în 1989, dar nu s-a testat funcţionarea la capacitatea totală. În iulie 1990 instalaţiile au fost forţate să fie închise pentru a conserva apa din cauza secetei din sudul Europei. Rafinăriile au putut fi deschise abia în ianuarie 1991 şi au în prezent o producţie mică.

În Finlanda producţia de K_2SO_4 a început în 1976 la Kokkola şi în 1983 a fost înlocuită producţia tradiţională de sulfat de sodiu. Producţia actuală în instalaţia, care aparţine firmei Kemira, este de aproximativ 150 000 t/an. Acidul sulfuric, ca materie primă, este produs în cadrul instalaţiei, utilizînd pirite şi gaze de topire de la Outukumpu Oy, în timp ce KCl este importat. Instalaţia a fost iniţial prevăzută să aprovizioneze cu materii prime instalaţiile de îngrăşăminte NPK ale firmei Kemira. În anii recenţi însă, compania a început să exporte surplusul de produs. Kemira Kemi are de asemenea o instalaţie cu o capacitate de 50 000 t/an la Halsinborg în Suedia.

În Spania, firma Fesa are în funcţiune o instalaţie de 130 000 t/an. Este singura instalaţie de K_2SO_4 din Spania, cea de a doua fiind închisă în 1987 din motive de protecţie a mediului înconjurător. Cel mai mic producător din Europa de vest este Hellenic Chemical Products din Grecia care poate produce aproximativ 16 000 t/an.

În Statele Unite sînt o serie de producători de K_2SO_4. Principalele patru firme sînt următoarele: IMC Fertilizer Inc, Great Salt Lakes Minerals and Chemicals (GSL, Climax Chemical Corp. şi North American Chemical Co. Dintre acestea producţia la GSL şi North American se bazează pe saramura din lacuri, în timp ce producţia firmei Climax se bazează pe rolul său de principal producător de acid clorhidric. Capacitatea instalaţiei firmei IMC este de ~ 170 000 t/an şi se află în Carlsbad, New Mexico. GSL a anunţat recent planuri de creştere a capacităţii la 317-326 000 t/an pînă în 1994. Instalaţiile firmei GSL au fost oprite între 1984 şi 1989, ca rezultat al severelor inundaţii în regiunea din Great Salt Lake în Utah, de unde firma se aprovizionează cu materie primă. Actuala capacitate este de ~ 200 000 t/an. Alţi doi producători au o producţie însumată de 80 000 t/an.

Canada, cu toate că are resurse importante de sulfat de sodiu şi KCl, este o ţară mare producătoare de K_2SO_4. În 1988 PCS a închis instalaţia pilot cu o capacitate de 30 000 t/an, care se baza pe materia primă de la propria sa mină de la Cory, în vederea raţionalizării acestei instalaţii. PCS are în funcţiune o instalaţie pilot mică la Wynyard, Big Quill Lake. Instalaţia a fost de curînd vîndută unui grup de salariaţi ai firmei PCS, funcţionînd sub numele de Big Quill Resources Inc.

Această instalaţie pilot este importantă, deoarece produce sulfat de potasiu de puritate înaltă. Capacitatea de producţie este de 2 000 t/an, însă noua companie are în plan creşterea acesteia la 7 000 t/an.

Printre alţi producători de K_2SO_4 se numără firma Kyunggi Chemical Co., din Coreea de Sud, şi doi producători în Taiwan: Southeast Soda Mfg. Co. şi Ching Hsiang Chemical Co., care au înregistrat importante dezvoltări în ultimii ani. Ambele ţări au capacitate însumată de 170 000 t/an K_2SO_4, însă se vor extinde rapid. Astfel, instalaţia firmei Kyunggi a început producţia şi va avea o capacitate de 20 000 t/an. Această capacitate s-a extins, ajungînd în prezent la 80 000 t/an şi va continua să se dezvolte. Instalaţiile din aceste ţări sînt foarte bine plasate pentru a servi pieţele extinse de consumatori din Orientul Îndepărtat. Noi proiecte de K_2SO_4 sînt încă în discuţie în diverse ţări. Atît Israel cît şi Iordania ezită să înceapă producţia la scară industrială. Firma ICI are în funcţiune o instalaţie pilot în Israel pe baza surselor de sulf din resursele de fosfogips de la Rotem Fertilizers. Dacă acest proiect va avea bune rezultate, compania va începe producţia la scară industrială. În Iordania, se pare că firma APC va construi o instalaţie de K_2SO_4 în cadrul unui complex de produse chimice, care va fi situat în apropiere de Marea Moartă.

Alte proiecte potenţiale în viitor includ aşa numitul proiect Minsal din Chile, care are în plan să producă 200 000 t/an K_2SO_4, utilizînd ca materie primă sărurile de potasiu extrase din lacul secat de la „Salar de Atacama din nordul ţării.

Pe plan mondial se prevede creşterea cererii de K_2SO_4. În ultimii 10 ani consumul mondial a crescut de la ~ 2,5 mil. t/an la sub 3 mil. t/an. Cel mai mare consumator de K_2SO_4 pe plan mondial este Europa care în 1989 a înregistrat un consum puţin peste 1 mil. t. Totuşi consumul în această regiune a scăzut din 1980 şi se prevede să treacă pe locul doi după Asia în anii '90. În Europa de vest produsul este utilizat în aplicaţii directe, în principal în ţările mediteraneene, ca de exemplu: Italia, Grecia şi Franţa şi, de asemenea, în fabricarea îngrăşămintelor NPK pe bază de sulfat, care apoi sînt exportate în diverse ţări, în special în China. Acest factor va fi elementul principal în evoluţia cererii în Europa de vest. Totuşi, deficienţa de sulf în sol este o problemă semnificativă în unele ţări din Europa, ca de exemplu: Franţa şi Germania. Italia reprezintă o piaţă dezvoltată de K_2SO_4, consumînd 214 000 t în 1989, urmată de Grecia cu 169 000 t. Consumul din Franţa şi Germania a variat, însă în 1989 a crescut la 116 000 t şi respectiv 160 000 t. O altă regiune importantă consumatoare de K_2SO_4 este Asia datorită cererii din China şi Japonia. Consumul în Asia în 1989 a crescut la 760 000 t, însă s-a apreciat că acesta va ajunge la peste 1 mil t în 1990. Cererea în China a fost de 50 000 t în 1990, în comparaţie cu 300 000 t în 1989. China importă întreaga cantitate necesară şi se prevede să-şi mărească necesarul, în special pentru culturile întinse de tutun precum şi pentru culturile de citrice. Consumul Japoniei se aşteaptă să rămînă stabil totalizînd 280 000 t în 1989. A treia importantă regiune consumatoare de K_2SO_4 este Africa, unde însumează aproximativ 37% din consumul mondial de K_2O. În 1989, consumul a fost de 290 000 t. Principalele ţări consumatoare în anul 1989 au fost: Egiptul (77 000 t); Algeria (49 000 t); Africa de sud (50 000 t) şi Maroc (39 000 t). Cererea mare în Africa de nord se datoreşte mai mult condiţiilor de sol decît altor factori. Cererea în Egipt se prevede să crească în cursul anilor '90. În Africa de sud, în afara utilizării pentru culturile de tutun, viţă de vie şi citrice, K_2SO_4 este utilizat la fabricarea îngrăşămintelor NPK, acestea fiind exportate, în bună parte, în alte ţări din Africa.

America Centrală şi de Sud au devenit importante regiuni consumatoare de K_2SO_4. În 1989 consumul în aceste două regiuni a însumat 155 000 t. Se prevede creşterea cererii pentru culturile de tutun şi citrice, dar problemele economice şi politice vor fi factorii principali, care vor determina mărimea ritmului de creştere a consumului în aceste regiuni. În cea mai mare parte a Americii de Nord şi în Europa de est, consumul însumează o cifră foarte mică de K_2O. Scăderea cererii pentru culturile de tutun în SUA va cauza micşorarea cererii de K_2SO_4, însă cererea va creşte în California pentru culturile de viţă de vie. Consumul total, în America de Nord, de K_2SO_4 în 1989 a fost de ~ 200 000 t; acesta se ridică la 150 000 t în fosta URSS şi puţin peste 100 000 t în celelalte ţări este-europene.

În general, pe plan mondial cererea de K_2SO_4 se prevede să crească la peste 3,5 mil. t pînă în anul 2 000. Cererea cea mai stabilă va fi în China.

x x x Phosphorus and Potassium, sept.-oct. 1991, p. 14

L.P.

O nouă eră pentru comerţul internaţional sovietic în domeniul îngrăşămintelor

Crearea Comunităţii Statelor Independente, care va avea drept consecinţă plasarea majorităţii energiei în diverse republici sovietice, cuplată cu declaraţia de independenţă totală în unele republici, a condus la teama că bătrîna URSS se dezintegrează, şi de asemenea şi economia acesteia. Normal că tipul relaţiilor economice şi politice dintre cele 15 republici disparate, numai timpul îl va arăta. Totuşi, unele forme de cooperări economice reprezintă o absolută necesitate dacă economia sovietică nu se va prăbuşi împreună cu sistemul politic. Timp de 70 de ani, toate republicile sovietice au fost, din punct de vedere economic, mai mult sau mai puţin dependente unele de altele. Concurenţa era practic eliminată, cu producători într-o republică care depindeau de furnizori din altă republică. Organizaţii de stat, în cea mai mare parte, au avut dreptul exclusiv de a se ocupa de comerţul internaţional cu produse realizate în republici. Dreptul exclusiv de export al îngrăşămintelor chimice a fost şi este consacrat organizaţiei de stat Soyuzagrochim, însă este prea curînd de a spune cît va mai dura aceasta. Totuşi, decizii recente ale celor nouă republici sovietice, de a preceda dreptul de prelucrare a licenţelor de export, reflectă politica pe termen scurt a republicilor, recunoaşterea drepturilor exclusive de "export marketing" rămînînd organizaţiei Soyuzagrochim pînă la 1 iulie 1992. Ezitarea celor nouă republici de a prelua responsabilitatea comercializării propriilor lor produse peste ocean are ca principală cauză lipsa de competenţă în mecanismele distribuţiei, transportului şi comerţului internaţional. Totuşi, există o oarecare activitate în vederea redresării acestei situaţii şi producătorii de îngrăşăminte din republici vor fi concentraţi în anul 1992 pe perfecţionări ale ingeniozităţii lor în domeniul comerţului internaţional. Între timp, Soyuzagrochim are în plan să plătească producătorilor de îngrăşăminte sume mari pe devize cîştigate prin exportul îngrăşămintelor lor. Soyuzagrochim a căutat să vîndă săruri de potasiu sovietice mai eficient la sfîrşitul anului 1991, sub presiunea creşterii cîştigului de valută forte. Preţurile scăzute, singure, nu vor putea constitui cheia creşterii participării pe piaţă, îndeosebi pe pieţele active de săruri de potasiu ale Asiei, unde alţi furnizori majori, în faţa slăbirii cererii interne, au dezvoltat programe de marketing sofisticate pentru intensificarea vînzărilor lor în regiune.

Pentru o comercializare mai eficientă, Soyuzagrochim şi-a unit forţele la mijlocul anului 1991, cu o cooperativă japoneză Zen-Noh printr-o colaborare mixtă în vederea construirii unui nou terminal în nord, în portul Vladivostok, pe coasta sovietică a Oceanului Pacific, lîngă Nahodka. În prezent, se studiază construirea instalaţiilor pentru manipularea a 1 mil. t/an produs. După distrugerea terminalului vechi de săruri de potasiu de la Nahodka, în urma unui taifun în 1987, toate sărurile de potasiu din URSS, destinate pentru pieţele Asiei, au fost expediate prin Ventspils, port la Marea Baltică. Dacă noul terminal de la Pacific va fi construit, produsul va fi transportat de-a lungul fostei URSS prin calea ferată trans-siberiană. Concurenţa sărurilor de potasiu sovietice poate fi de asemenea intensificată, dacă trecerea prin Marea Nordului va deveni viabilă din punct de vedere comercial. Această trecere este calea prin Marea Arctică, de-a lungul coastei de nord a fostei URSS, de la portul Murmansk în colţul extrem de nord-vest, pînă la Oceanul Pacific. Această rută a fost închisă pentru expedieri, din 1922, însă autorităţile sovietice o vor deschide pentru transporturi comerciale, în anii următori. Această rută va reduce călătoria între Europa şi Orientul Îndepărtat de la 11 800 mile la 7 800 mile, realizîndu-se un cîştig de timp de 20-25 zile. Scurtarea timpului de călătorie va realiza substanţiale economii în costurile încărcăturii (freight costs). În prezent costurile pentru o încărcătură de 30 000 t săruri de potasiu de la Ventspils în India via Canalul de Suez, sînt de 39-40 $/t. Navigaţia de-a lungul Mării Nordului este, normal, posibilă

numai între lunile iulie-octombrie şi chiar în această perioadă calea va fi deschisă cu spărgătoare de gheaţă. Asociaţia franceză Mer Magnetique, în vederea promovării navigaţiei, cercetărilor ştiinţifice şi a protecţiei mediului înconjurător, a început, cu acordul sovietic, un voiaj de cercetare la începutul lunii august 1991. S-a apreciat că voiajul va da o idee foarte bună asupra condiţiilor de navigaţie şi a tipului de şlep corespunzător rutei. Cu toate că nu se va renunţa la trecerea prin Marea Nordului, observatorii sînt sceptici că aceasta va deveni o alternativă viabilă din punct de vedere comercial, faţă de transportul produsului din Europa în Asia via Canalul de Suez.

x x x Phosphorus and Potassium, nr. 175, sept.-oct. 1991, p.2

L.P.

Instalaţiile de amoniac / uree din Piesteritz din fosta R.D.Germană

Treuhandanstalt a negociat, la mijlocul anului 1991, vînzarea instalaţiilor de amoniac/uree din Piesteritz, din fosta R.D.Germană. Cumpărătorul este o societate mixtă SKV Trostberg din Germania şi Salin Group din Indonezia, care achiziţionează fiecare cîte 50%. Capacităţile de producţie în instalaţiile de la Piesteritz includ 890 000 t/an amoniac, 1,1 mil. t/an uree şi 20 000 t/an soluţie UAN. SKW produce aproximativ 350 000 t/an îngrăşăminte, incluzînd cianamidă de calciu, stabilizatori pe bază de azot, îngrăşăminte cu azot, îngrăşăminte complexe NPK şi îngrăşăminte pe bază de calciu la Trostberg în sudul Germaniei. Se pare că ambii cumpărători sînt interesaţi, în principal, să producă alte produse decît îngrăşăminte în instalaţiile de îngrăşăminte cu azot de la Piesteritz. Acestea includ instalaţii de acid azotic, materiale plastice, fosfaţi ca hrană pentru animale şi carbid.

Viitoarea producţie de îngrăşăminte de la Piesteritz este nesigură, datorită pieţei interne slabe, şi escaladării costurilor gazelor în Germania, care sînt cele mai ridicate din Europa şi mai mult decît duble decît preţul gazului furnizat producătorilor de îngrăşăminte din America de Nord.

Pe termen lung, în Germania se prevede ca una din două instalaţii de amoniac şi două din trei instalaţii de uree, să fie oprite.

x x x Nitrogen, nr.192, iul.-aug. 1991, p.9

L.P.

Piaţa estimativă a etilenaminelor în 1992

Avînd în vedere că utilizarea etilenaminelor a fost influenţată în mică măsură de condiţiile pieţei recesionare, volumul cererii acestor produse se apreciază să rămînă puternic în 1992.

Intermediarii chimici reactivi, cu o largă diversitate de aplicaţii ce sînt produşi ca un "şuvoi" de omologi individuali amestecaţi cu etilendiamine (EDA), reprezintă produsul cu volumul cel mai mare şi cel mai important. Etilendiaminele, din punct de vedere chimic, cuprind amoniac şi sînt lichide, solubile în apă, uşor vîscoase, cu un miros puternic de amoniac. În această familie de substanţe se mai înscriu: dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), aminoetilpiperazina (AEP), piperazina (PP) şi aminoetiletanolamina (AEEA).

Pentru producerea etilenaminelor, se utilizează două procedee. În cazul primului procedeu, diclorura de etilenă (EDC) reacţionează cu soluţie apoasă de amoniac, pentru a produce săruri, adică, clorhidraţi ai EDA şi omologi superiori. Celălalt proces implică aminarea unei amine cu monoetanolamină (MEA) (un derivat al oxidului de etilenă) care duce la obţinerea de etilenamine cu greutăţi moleculare mai mari.

În vederea asigurării cerinţei crescînde în etilenamine, o serie de producători îşi extind unităţile de fabricare a acestora. Dow, care se înscrie între aceşti producători, şi-a stabilit un program de extindere a capacităţii de fabricaţie, în perioada 1989-1992, cu 38 505 t. O parte a acestui program, o constituie repunerea în funcţiune a instalaţiei, după o întrerupere temporară a producţiei de la Freeport, Texas şi Ferneunzen, Olanda iar la ora actuală se construieşte o nouă instalaţie de producere a etilenaminelor, la Freeport, cu o capacitate de producţie de 2 158 t. Localizată la Freeport în apropiere de instalaţiile de producere a etilenaminelor, extinse de către Dow, noua unitate este prevăzută să intre în funcţiune la mijlocul anului 1992, reprezentînd cea mai mare parte a programului de extindere global, multifazal, al respectivei companii. Programul de extindere se apreciază că va acoperi necesarul atît pe termen lung cît şi pe termen scurt.

Linia de produse, pe bază de etilenamină, a companiei Dow, include: DEA, DETA, TETA, PEHA şi poliamine polietilenice E-100.

x x x Soap, Cosmetics/Chemical Specialties, nr.4, apr. 1991, p.66

M.M.

Piaţa europeană a pesticidelor creşte lent

Conform unui studiu al firmei Frost and Sulivan, în următorii ani piaţa europeană a pesticidelor va fi obligată să înregistreze eventual o creştere minimă. Deşi vînzările de pesticide, în 1989, au însumat 6,1 mrd.$, pentru 1994, nu se prevede o rată de creştere mai mare de 2%. Aceasta va însemna că un număr mai redus de companii vor fi capabile să justifice costul cercetării în vederea dezvoltării acestui domeniu. În cadrul pieţei paneuropene a pesticidelor, căruia în 1989 i-a revenit 28,4% din piaţa mondială (respectiv 21,5 mrd.$), numai vînzările de fungicide (cu o cotă de 20,5%) se aşteaptă să anihileze tendinţa de creştere limitată a respectivei pieţe. Pentru viitor din grupa pesticidelor se pare că numai fungicidele sînt promiţătoare împotriva infecţiilor la plante. Ierbicidele au marcat o puternică creştere în 1989, revenindu-le 43,5% din vînzări, comparativ cu 30% în cazul insecticidelor. Potrivit aceluiaşi studiu, piaţa engleză a pesticidelor creşte în perioada 1988-1989, atingînd în final 643,8 mil.$.

Franţa, datorită climei favorabile, s-a angajat puternic în fabricaţia pesticidelor. Vînzările acestor produse, în Franţa, au atins 2,3 mrd.$ şi la sfîrşitul perioadei prevăzute ar trebui să se cifreze la 2,336 mrd.$.

În Italia deşi utilizarea de pesticide pentru vegetale este limitată, vînzările de produse agrochimice, evaluate pentru 1989 la 677,5 mil.$, se estimează că vor creşte, în 1994, la 690 mil.$.

Datorită plantaţiilor de coastă, fertile, în Spania se înregistrează mari vînzări de pesticide, în părţile de est şi sud ale ţării, valoarea acestora reprezentînd 70% din vînzări. În această ţară vînzările totale de produse agrochimice se estimează că vor creşte de la 411,7 mil.$ în 1989 la 423,2 mil. în 1994.

În aceeaşi perioadă, vînzările de pesticide în Germania, care în 1989 au totalizat 655,5 mil.$ se prevede că vor însuma, în 1994, numai 660,7 mil.$

x x x Soap Cosmetics Chemical Specialties, nr.4, apr. 1991, p.116

M.M.

Filtrarea gazelor tehnologice în producerea acidului azotic. Producerea acidului azotic este un important proces industrial care nu s-a schimbat fundamental din anii '40. Au intervenit pe parcurs o serie de rafinamente în vederea perfecţionării procedeului. Unul din cele mai importante este perfecţionarea filtrelor pentru gazele de proces. O bună filtrare a contribuit la creşterea profitabilităţii instalaţiilor existente şi pentru noile instalaţii, alegerea tipului de filtru constituie un important factor de maximalizare a producţiei instalaţiei, minimalizarea costului de funcţionare şi asigurarea, fără pericole, a serviciilor.

În instalaţiile existente, perfecţionarea filtrelor a mărit randamentul şi a redus costurile întreţinerii. Valoarea perfecţionărilor este surprinzătoare, considerînd costul modest pentru îmbunătăţirea filtrelor. De obicei, randamentul poate fi îmbunătăţit cu 1% sau mai mult, iar costul întreţinerii filtrului se reduce cu mai mult de 80%. Pentru filtrarea la temperatură mică a gazelor comprimate, aceste perfecţionări constituie o alegere deosebită şi necostisitoare. În procedeele la temperatură mică sînt utilizate fibre celulozice, fibre de sticlă lipite sau fibre polipropilenice, pentru filtrare cu eficienţă înaltă la nivel sub-micronic. Însă temperatura în producerea acidului azotic este mai înaltă şi aceasta schimbă posibilităţile. Astfel de materiale nu pot fi utilizate şi se folosesc de obicei fibre de sticlă grosiere, în strat gros, lipite lejer. Apar însă probleme, deoarece randamentul filtrului este mic şi contaminantul poate scăpa înapoi în fluxul de gaz ca un rezultat al îndoirii din cauza supratensiunii aerului şi a vibraţiei. În plus, restul de fibre de sticlă din mediul filtrului pot deveni ele însele un contaminant major. Materialele de filtru, specializate pentru temperaturi înalte, au înlocuit materialele tradiţionale pentru aceste filtre şi au devenit standarde în noile proiecte. Deja una din utilizările acestor matrice de fibre de sticlă este cunoscută în domeniul filtrărilor fine. În filtrarea gazelor sînt luate în considerare trei mecanisme pentru a observa caracteristicile filtrului: intercepţia directă, impactul inerţial şi difuzivitatea capturii. Aceste trei mecanisme acţionează pe particule de diferite mărimi şi fiecare trebuie luat în considerare în proiectul unui filtru optim.

Intercepţia directă. Dintre cele trei mecanisme, intercepţia directă este studiată cel mai uşor. Aceasta este o formă a "filtrării de suprafaţă", care înseamnă, simplu, că particulele vor fi reţinute atunci cînd sînt atît de mari încît nu pot trece printr-un por. Particulele mai mari decît porii se vor aduna pe suprafaţă (fără să blocheze porii). La turtă se vor aduna din ce în ce mai multe particule. Funcţie de distribuţia specifică a dimensiunii contaminantului, turta de filtrare poate deveni foarte groasă în timp ce mediul rămîne curat, iar scăderea presiunii este foarte mică. În sistemele cu aer comprimat, cu contaminant grosier, scăderea presiunii poate rămîne mică pînă cînd suprafaţa este complet umplută. Aceasta nu se doreşte în procedeul acidului azotic deoarece contaminantul nu este destul de grosier pentru a face turta poroasă. O turtă cu particule fine se va îngrămădi în partea inferioară şi va genera o scădere mare a presiunii, chiar cînd aceasta este în strat subţire. Oricît de mică ar fi mărimea porilor, particulele ar putea pătrunde şi sînt captate, uneori blocînd porii. Acest fenomen este cunoscut sub denumirea de "near-size plugging" şi este în special întîlnit în mediul stratului cu structura porilor uniformă. În acest caz filtrul se spală greu şi se poate ajunge la deteriorarea rapidă a filtrului. Celelalte două mecanisme (impactul inerţial şi difuzivitatea capturii) sînt considerate mecanisme de filtrare adîncă "depth filtration" şi sînt în contradicţie cu procedeul de filtrare la suprafaţă "surface filtration" descris. Prin aceste două mecanisme filtrarea se realizează chiar atunci cînd particulele sînt mai mici decît mărimea porilor din strat.

Impactul inerţial. Traiectoria curentului de fluid prin mediul filtrului nu este directă. Acesta are multe straturi şi fluxul este împărţit mult timp datorită blocărilor. Gazul este uşor antrenat în această traiectorie însă, o particulă nu trece uşor. Particula, la un moment dat, este forţată să vină în contact cu pereţii structurii mediului. Aceasta devine încărcată sau, în unele împrejurări, este ţinută prin atracţia moleculară.

Captura difuzivă. Acest mecanism face posibilă îndepărtarea particulelor mai mici. Particulele mai mici de 0,3 μm au o masă mai mică şi, prin urmare, inerţie prea mică, pentru ca acestea să poată circula prin mediu. Acestea pot fi uşor antrenate în fluxul de gaze. Din cauza masei mici acestea sînt aruncate de jur împrejur, în toate direcţiile, în mod întîmplător, prin coliziune cu moleculele gazului. Traiectoria efectivă a acestora este astfel mult mai largă decît secţiunea lor transversală şi eventual ele se îndreaptă spre suprafaţa mediului. Acestea sînt apoi ţinute în mediu prin atracţia moleculară (forţele van der Waals).

Atracţia moleculară este mare în comparaţie cu forţele de antrenare, astfel că acestea nu sînt reantrenate în fluxul de gaze. O particulă, care este atît de mare încît să corespundă unei capturi difuzive şi atît de mică, pentru a corespunde impactului inerţial, se defineşte ca "particulă cu mare penetraţie" (most penetrating particle). Funcţie de sistem, acestea au diametrul între 0,1 - 0,3 μm.

Sînt utilizate trei proiecte de filtre pentru a înlocui filtrele din fibre de sticlă grosiere şi flexibile. Acestea sînt filtrele din ceramică, din pulbere metalică sinterizată şi din fibre metalice sinterizate. Toate acestea au randamente mai bune decît cele din fibre de sticlă şi, deoarece acestea sînt rigide, nu se încovoaie şi nu adună contaminantul. Ceramica şi pudra metalică sinterizată au caracteristici similare. Sînt ambele casante şi deci necesită a fi manipulate cu grijă. Ambele au structuri ale straturilor cu pori tip tunel. Partea îngustă a porului, unde survine înfundarea, nu trebuie să fie spre suprafaţă, aceasta făcînd spălarea dificilă. Capacitatea de reţinere a impurităţilor este puţin limitată deoarece suprafaţa nu deţine nici un prefiltru.

Filtrele din fibre de oţel inoxidabil sînt mai puţin susceptibile la problemele descrise.

Principalii contaminanţi. În sistemele de producere a acidului azotic sînt prezenţi o serie de contaminanţi, care vor fi descrişi în contunuare.

Fier. - Fierul, sub formă de oxid de fier, este unul din contaminanţii mai periculoşi. Legat de catalizatorul de platină sau liber, ca particule fine, catalizează reacţia concurentă în care amoniacul (ca materie primă) este oxidat la azot şi vapori de apă. În afară de risipa de amoniac, această reacţie necesită mult mai multă căldură decît reacţia dorită. Aceasta cauzează puncte pe sita catalizatorului, accelerînd avarierea acesteia. În plus, cantitatea de material trecută prin instalaţie va fi redusă din cauză că ritmul de alimentare cu amoniac este automat controlat, funcţie de temperatura sitei. Ambele efecte reduc producţia de acid azotic. Eventual, punctele calde pot ajunge pînă la temperatura de ardere, producînd găuri în sită. Aceasta permite ca amoniacul neconvertit să se scurgă peste sită, iar în părţile frigorifice ale instalaţiei, în aval, reacţionează cu unii oxizi de azot deja produşi. Cantităţi mici de oxid de fier produc o reducere a randamentului. Sursele de fier sînt praful din mediul ambiant, coroziunea şi eroziunea în ţevi şi procesul de producere a amoniacului care utilizează catalizator pe bază de fier. Mărimea particulelor poate fi de la bucăţi mari (din ţevi) pînă la submicroni. Deoarece cea mai mare parte a ţevilor şi echipamentelor sînt din oţel inoxidabil, cea mai mare parte a particulelor sînt foarte fine.

Siliciu. - Materialul siliconic este un contaminant major, adesea provenind din filtrele din fibre de sticlă. Este de asemenea prezent în particule extrem de fine în mediul ambiant, îndeosebi în zonele cu nisip. Siliciul acţionează ca o otravă pentru catalizator, dezactivînd suprafaţa catalizatorului. Aceasta conduce la apariţia punctelor reci, care pot fi văzute printr-un vizor. Catalizatorul, în această zonă, va fi lucios. Tot aşa, amoniacul nereacţionat va merge în aval, unde reacţionează cu oxizii de azot.

Alte otrăvuri ale catalizatorului. - O altă otravă o reprezintă *fosfaţii* în particule foarte fine, care pot ajunge în proces, ca rezultat al evaporării de la turnul de răcire

precum şi din emisiile altor instalaţii de îngrăşăminte.

Plumbul este o otravă potenţială pentru catalizatorul din metale nobile, însă este numai o problemă în circumstanţe excepţionale, acesta putînd fi emis de la o fabrică adiacentă.

Nichelul şi *cromul* pot proveni de la sistemul de conducte din oţel inoxidabil, în special de la crusta sudată.

Alţi contaminanţi - Au fost găsiţi mulţi alţi contaminanţi în sita catalizatorului care, în timp ce acţionează ca otravă pentru catalizator, acoperă suprafaţa şi apoi au efect similar de distrugere. Astfel de contaminanţi includ *calciu* şi *magneziu* din apa de răcire, de asemenea *bariu* din argile şi *carbon* din pulberea organică cum ar fi polenul. Multe din acestea sînt pulberi antrenate de aer şi sînt extrem de fine. În general, cea mai mare parte a contaminanţilor întîlniţi în instalaţiile de acid azotic sînt foarte fini, deoarece mulţi din aceştia pătrund prin orificiile filtrelor compresorului sau ale filtrelor de amoniac lichid. Nu este recomandabil să se utilizeze filtre de compresor cu orificii fine, deoarece orice scădere de presiune constituie un impact major în fluxul de aer. Nici filtrele fine de amoniac lichid nu sînt recomandate, din cauză că este mult mai dificil de a filtra lichidul.

Puritatea fluxului reactantului este un factor major în determinarea eficienţei actuale. Filtre bine plasate înaintea oxidantului catalitic vor îndepărta orice contaminant provenit din conducte, compresor, răcitoare sau evaporator.

Analiza economică. - Se menţionează că beneficiile majore obţinute prin perfecţionarea filtrării au dus la mărirea randamentului şi a campaniei de lucru şi au redus costul întreţinerii. O serie de calcule au fost luate în considerare pentru evaluarea impactului economic al acestor beneficii şi astfel se hotărăşte dacă sînt necesare urgente perfecţionări ale filtrării. Baza pentru această analiză va fi o instalaţie de 450 t/zi cu oxidant catalitic, funcţionînd la 8,45 kg/cm^2. Filtrele convenţionale cu fibre de sticlă sînt înlocuite cu filtre din fibre din oţel inoxidabil sinterizate. Rezultatele tipice sînt următoarele:

- *Randamentul* creşte cu peste 1%. Pentru această analiză 1% a fost utilizat ca o estimare conservativă. Aceasta reprezintă o schimbare a eficienţei de la 94% la 95%, conducînd în calcul la creşterea cu 1% a producţiei de acid azotic, la costul constant al fucnţionării;
- lungimea *campaniei de lucru* - este mărită adesea de două sau trei ori. În acest calcul este utilizată o creştere a perioadei campaniei de lucru de la trei luni la cinci luni. Aceasta reduce rotirea de la patru ori pe an la 2,4 ori, dînd cinci zile suplimentare de producţie şi corespunzător cîştigînd cinci zile de întreţinere. În plus, catalizatorul va fi reutilizat de 1,6 ori.
- *Întreţinerea filtrului* - este considerabil redusă. Filtrele din fibre de sticlă sînt adesea înlocuite de şase ori pe an. Filtrele din fibre de oţel inoxidabil sînt curăţate o dată pe an. Costurile de funcţionare şi preţurile sînt preţuri tipice S.U.A. Gulf Coast în $ şi sînt următoarele:

amoniac..... 112 $/t scurtă;
acid azotic. ..... 90 $/t scurtă;
catalizator refolosit ..... 21 $/troy ounce;
întreţinerea..... 30 $/om-oră.

Rezultatele calculelor sînt prezentate în tabelul 1:

Tabelul 1

IMPACTUL ECONOMIC PRIN ÎNLOCUIREA FILTRELOR DIN FIBRE DE STICLĂ CU FILTRE DIN FIBRE DE OŢEL INOXIDABIL SINTERIZATE

Surse de economisire		Economii anuale
Creşterea randamentului	500 t scurte/zi x 1% x 350 zile x 90 $/t scurtă	157 500 $
Campania Producţie suplimentară	505 t scurte/zi x 5 zile x 90 $ /ts	227 250 $
Costul amoniacului	143,8 t scurte/zi x 5 x 112 $/t scurtă)	80 528 $
Total		146 722 $
Catalizator reutilizat	(4-2,4) x 771 troy oz x 21 $/troy oz	25 905 $
Manopera la rotire	(4-2,4) x 360 om-h x 30 $/om-h	17 280 $
Înlocuirea filtrului Noi elemente	2500 $ x 6 ocazii	15 000 $
Manoperă	500$ x 6 ocazii	3 000 $
Total		18 000 $
(Costul spălării filtrului din oţel inoxidabil)		1 200 $
Total economii anuale		364307 $
Costuri de capital pentru filtre din oţel inoxidabil		
Preţ de cumpărare Instalare Total		84 000 $ 15 000 $ 99 000 $
Preţ de revenire	99 000 $ / 364 307 $ x 12 luni	3,3 luni

Analiza efectuată se bazează pe costurile majore, care au fost verificate. În plus, există alţi factori benefici care vor fi luaţi în considerare. Reducerea scăderii presiunii va mări cantitatea de material trecut prin instalaţie. Cea mai mare parte a căldurii produse poate fi recuperată; aceasta va mări producţia de abur în unele instalaţii şi va micşora necesarul de energie în alte instalaţii. Dacă se va include un echipament original într-o instalaţie nouă, rezultatele vor fi şi mai eficiente

xxx Nitrogen, nr. 192, iul./aug. 1991, p. 19

L.P.

Probleme de poluare a mediului înconjurător în industria tripolifosfaţilor de sodiu din Marea Britanie. Cazul grupului Greenpeace contra firmei Albright and Wilson în Marea Britanie, care a fost cîştigat, sub presiunea grupului în vederea protecţiei mediului nu numai că a fost prima urmărire juridică privată printre companiile chimice din Marea Britanie însă, mai important, consecinţele au constituit un succes pentru urmăritor. În timp ce amenda a fost mică, 2000 £ în costuri legale, cazul poate, în plus, să contribuie la schimbări în percepţia companiilor chimice, în ceea ce priveşte protecţia mediului înconjurător, care pot duce la schimbări semnificative în căile de funcţionare a instalaţiilor. Aceste companii vor trebui să cunoască legile protecţiei mediului înconjurător, practicate în Europa. Deja diverse companii europene, care produc fosfaţi, au fost forţate să facă mari schimbări pentru a corespunde standardelor stricte de protecţie a mediului, toate într-un timp relativ scurt. Acest caz a scos, de asemenea, în evidenţă rolul regulatorilor şi eficienţa acestora precum şi rolul aparatelor de control strict. S-a pus de asemenea problema energiei investite pentru a perfecţiona standardele de protecţie a mediului înconjurător. Instalaţia firmei Albright and Wilson din Anglia are sediul în Whitehaven, districtul Cumbria. Este un important producător de tripolifosfat de sodiu (TPFS), un major component chimic în detergenţi. Prima producţie la Marchon Works include de asemenea trei calităţi de acid fosforic: tehnic, alimentar şi calitate specială - denumită "cola", utilizată în industria de băuturi.

Acidul fosforic, calitate industrială, este produs utilizînd roci fosfatice importate din Maroc şi este după aceea utilizat ca materie primă în fabricarea TPFS. Fosfogipsul rezidual produs în timpul fabricării acidului şi metalele grele extrase din instalaţiile de purificare erau toate descărcate în mare. Descărcarea efluentului în mare nu era ilegală pentru firma Albright and Wilson. Compania a avut aprobare de licenţă în 1987 prin North West Water Authority. Această licenţă se referă la un consimţămînt "de apreciere" cuprinzînd detalierea unor chimicale prezente în efluent. De atunci au fost impuse însă limite stricte instalaţiei, limitîndu-se descărcarea a opt substanţe printre care şi cadmiul. Northern River Authority (NRA) este în prezent responsabilul controlului materialului descărcat din instalaţie. Totuşi probele de rutină luate de NRA nu au putut fi utilizate în evidenţă, pe termen scurt. În schimb o probă formală trebuie să fie luată de companie şi fiecare laborator independent primeşte o parte din probele luate. La 29 iunie 1990 Greenpeace a arătat ce înseamnă o probă formală de efluent de la conducta de descărcare în mare. Materialul conţinea zinc la limită, crom, cupru şi nichel. Au fost detectate şi alte produse chimice în analiză, însă acestea nu au fost incluse în licenţa respectivă.

Firma Albright and Wilson a menţionat însă că media pe o perioadă de timp a descărcării de produse poluante nu este mult mai mare decît cea prevăzută prin consimţămînt. Aceasta mai menţionează că în efluent conţinutul de metale grele este absolut determinat prin cantitatea de rocă fosfatică utilizată. Firma nu recunoaşte proba luată de Greenpeace ca fiind reprezentativă, deoarece nu a fost luată de la instalaţia special construită de firmă pentru a corespunde limitelor impuse de NRA. În luna octombrie 1989 compania a anunţat că va investi 4,5 mil.£ în două noi proiecte: unul cuprinzînd înlocuirea sălii cazanelor şi altul cuprinzînd modernizarea uneia din cele trei instalaţii de acid sulfuric. Primul proiect a fost terminat în octombrie 1990 şi al doilea la începutul anului 1991. În plus Albright and Wilson a anunţat recent că a investigat o cale pentru eliminarea reziduului de metale grele de la instalaţia de purificare, care în prezent elimină 90% din totalul reziduurilor de metale grele din instalaţie. În prezent este în funcţiune o instalaţie pilot care prelucrează reziduurile respective transformîndu-le în solid. Compania, de asemenea, studiază posibilităţile pentru depozitarea în siguranţă a reziduurilor solide.

xxx Phosphorus and Potassium, nr. 175, sept. - oct., 1991, p. 19

L.P.

Obţinerea fosfatului de calciu (DCP) pentru hrana animalelor prin neutralizarea soluţiei de nitrofosfaţi. Atît calciul cît şi fosforul sînt componente esenţiale în alimentaţie, contribuind la dezvoltarea satisfăcătoare a oaselor animalelor, avînd în vedere că materialul structurii de bază a oaselor este fosfatul tricalcic. Mai puţin cunoscut este rolul vital al fosforului în diferite sisteme de enzime, atît la plante cît şi la animale.

În fermele de animale (vite şi păsări), o proporţie importantă a fosforului necesar este asigurată prin nutreţul consumat, însă este o practică cunoscută de a suplimenta alimentaţia acestora cu fosfaţi anorganici obţinuţi prin prelucrare chimică. În Europa se utilizează de obicei fosfat acid de calciu ($CaHPO_4$), cunoscut de obicei sub denumirea de dicalciu fosfat (DCP), denumit şi Dical, sau monocalciu fosfat $Ca(H_2PO_4)_2$ denumit Monocal sau un amestec din ambele şi sînt fabricaţi de obicei din oase de animale drept coprodus în producţia de gelatină. Astfel oasele de vită sînt înmuiate cu acid clorhidric diluat, rece, iar soluţia rezultată este separată de proteine (oseină) şi apoi este tratată cu oxid de calciu pentru a precipita DCP.

O sursă alternativă de fosfat şi de asemenea posibil, de calciu, este roca fosfatică, care conţine calciu şi fosfat ca fosfat tricalcic. Totuşi, din cauză că este, mai mult, de origine geologică decît biogenetică, această sursă are unele probleme tehnice în utilizare. Prima, şi cea mai importantă, o constituie faptul că, deşi conţinutul de calciu şi fosfat este în proporţie mai mare decît în oase, este foarte insolubil, deoarece fosfatul de calciu este de fapt complexat cu fluorura de calciu într-un mineral denumit fluorapatită. Roca fosfatică, ca atare, nu poate fi o sursă eficientă de alimentaţie cu fosfat pentru vite şi, în orice caz, conţinutul de fluor al acestora poate fi mai mare de 4%, care devine toxic în alimentaţia pentru animale. În plus roca fosfatică poate conţine mai mult de 50 alte impurităţi din care unele sînt toxice. Astfel că, pentru a putea fi folosită în alimentaţia suplimentară, roca. trebuie defluorurată înainte de a fi utilizată şi în alte cazuri tratarea chimică poate fi necesară şi pentru a controla nivelul altor impurităţi nedorite, potenţiale.

O altă cale posibilă de producere a fosfaţilor de calciu, utilizînd calciul natural conţinut în rocile fosfatice, este obţinerea, din soluţia de nitrofosfaţi, a unui amestec de acid fosforic şi azotat de calciu, prin acidularea cu acid azotic a rocii fosfatice. O proporţie mică, dar nu neglijabilă, aproximativ 10%, din rocile fosfatice utilizate pe plan mondial se prelucrează cu acid azotic mai degrabă decît cu acid sulfuric, pentru acidulare. Principala diferenţă între cele două procedee este faptul că în timp ce în procedeul cu acid sulfuric calciul este, în cea mai mare parte, precipitat ca sulfat de calciu şi îndepărtat prin filtrare, în procedeul cu acid azotic, calciul rămîne în soluţie deoarece azotatul de calciu este puţin solubil. Dacă soluţia este neutralizată

în timp ce mai conţine calciu, fosfatul revine la fosfaţi de calciu (fosfat monocalcic la *p*H scăzut, care rămîne în soluţie şi fosfat dicalcic la *p*H înalt). Acesta este un dezavantaj potenţial cînd produsul este destinat drept îngrăşămînt. Pentru a produce îngrăşăminte cu conţinut înalt de substanţă activă şi cu un conţinut acceptabil de P_2O_5 solubil în apă, majoritatea cantităţii de calciu va fi îndepărtată înainte de neutralizare. Procedeul utilizat în prezent este răcirea soluţiei pentru a produce cristalizarea azotatului de calciu. Dacă se doreşte să se obţină fosfaţi pentru alimentaţie în loc de îngrăşăminte, prezenţa calciului este benefică.

Nu a mai apărut nimic nou, mult timp, în ideea de a fabrica fosfaţi alimentari drept coproduşi în procedeele de obţinere ale nitrofosfaţilor. În jurul anului 1930, Societé Belge de l'Azote (SBA) a utilizat un procedeu în care soluţia de nitrofosfaţi a fost neutralizată cu amoniac. Azotatul de amoniu a fost produs ca subprodus. Cu mulţi ani în urmă Norsk Hydro a dezvoltat două procedee, unul pentru producerea fosfatului monocalcic şi altul pentru producerea fosfatului dicalcic. Ambele încep de la obţinerea acidului fosforic de cale umedă. Recent, cercetătorii de la Universitatea Tokyo Kasei din Japonia s-au axat din nou pe soluţia de nitrofosfaţi ca sursă de fosfaţi alimentari cu menţiunea de control al materialelor şi al costurilor de funcţionare. Ca agent de neutralizare au utilizat hidroxid de calciu. Soluţia de nitrofosfaţi de la o instalaţie de producţie la scară industrială şi soluţia simulată obţinută în laboratoarele chimice, au fost neutralizate cu hidroxid de calciu la o valoare a pH-ului cuprinsă între 2 - 7,5. Temperatura a fost menţinută la 85° C pentru a se asigura că DCP a fost obţinut sub formă anhidră. Tabelul 1 arată compoziţia chimică a soluţiilor utilizate.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A SOLUŢIILOR DE NITROFOSFAŢI OBŢINUTE ÎNTR-O INSTALAŢIE INDUSTRIALĂ ŞI A SOLUŢIILOR SIMULATE ÎN LABORATOR - SOLUŢII UTILIZATE ÎN PROBĂ

Soluţia	Greut. specif.	Compoziţia chimică (%)							Raport molecular	
		P_2O_5	CaO	NO_3-N	Al_2O_3	Fe_2O_3	F	SiO_2	F/P_2O_5	CaO/P_2O_5
A	1,558	9,23	12,84	8,22	0,25	0,22	0,58	0,30	0,47	3,53
B	1,467	7,98	10,58	7,12	0,22	0,19	0,31	0,16	0,29	3,63
C	1,467	9,04	12,58	8,05	0,24	0,22	0,06	0,03	0,05	3,53
D	1,566	9,23	12,84	8,22	0	0	0,58	0,31	0,47	3,53
E	1,322	9,23	0	8,22	0	0	0,58	0,31	0,47	0
F	1,515	9,23	12,84	8,22	0	0	0,12	0,06	0,3	3,53

Soluţiile A, B şi C au fost obţinute de la o instalaţie industrială funcţionînd pe bază de fosfaţi de Florida 27-BPL. Soluţiile B şi C au fost defluorurate prin adăugarea clorurii de sodiu, care a precipitat fluosilicatul de sodiu. Soluţiile D - F au fost făcute în laborator în scopul de a examina efectul eliminării fierului şi aluminiului, iar în cazul soluţiei F şi a calciului în totalitate. Cantităţile de fluorosilicat precipitat din probele din soluţiile A şi E tratate cu clorură de sodiu şi cu sărurile de potasiu corespunzătoare şi ţinute, peste noapte, la 30° C au fost măsurate pentru a determina dacă nu a apărut nici o diferenţă în eficienţa defluorurării acestor reactivi. S-a constatat că, clorura de sodiu a fost puţin mai eficientă decît carbonatul de sodiu, deoarece carbonatul de sodiu, fiind puţin alcalin, tinde să accelereze hidroliza fluorosilicatului la silica hidratată şi fluor (solubil). În comparaţie, contrapărţile de potasiu au fost deosebit de neeficiente. Ca rezultat al acestui test, soluţiile B şi C au fost făcute din soluţia A prin adăugarea clorurii de sodiu în proporţii stoichiometrice (Na/F = 1/3) în cazul soluţiei B şi Na/F = 4/3 în soluţia C. Probele soluţiilor A - E au fost apoi neutralizate la 85° C cu hidroxid de calciu, în proporţii diferite de Ca/P_2O_5 între 4,94 şi 7,13 (*p*H = 0,1-8,0) şi precipitatul rezultat de fosfat de calciu a fost imediat filtrat. Pasta de pe filtru, spălată şi uscată, a fost analizată prin difracţie cu raze X şi prin analiză chimică. Cu variaţii relativ mici, relaţia dintre cantitatea totală a materialului precipitat şi raportul de CaO/P_2O_5, are aceeaşi structură pentru toate soluţiile, cuprinsă între ~ 3g/100 ml la CaO/P_2O_5 = 4,94 şi ~ 32 g/100 ml la CaO/P_2O_5 = 7,1. Se poate aştepta ca analiza de difracţie cu raze X să arate proporţiile de DCP şi apatită în precipitate, creşterea cantităţii de apatită proporţional cu cea de CaO/P_2O_5 şi proporţional cu conţinutul de fluor din soluţie. Astfel, apatita conţinută în precipitat, obţinută din soluţia A, în proporţie de 11-43% are un conţinut de DCP între 57-50% la raport CaO/P_2O_5 cuprins între 4,94 - 6,54, în timp ce conţinutul de apatită din precipitatul obţinut în soluţia C puternic defluorurată, a fost numai sub formă de urme la raport CaO/P_2O_5= 5,26 şi 19% la raport CaO/P_2O_5 = 6,42, în timp ce conţinutul său de DCP rămîne între 70% - 80% traversînd acest raport CaO/P_2O_5. Soluţia B - este predictibilă, putînd da rezultate între: 9% apatită, 73% DCP la raport

CaO/P_2O_5 = 5,33; 53% apatită şi 41% DCP la raport CaO/P_2O_5 = 6,64.

Au fost selectate pentru comparaţie, teste de alimentare a şoarecilor, cu DCP anhidru standard şi fluorapatită $[Ca_5(PO_4)_3F]$ produsă sintetic la 1000° C, utilizînd probele de precipitat B-4 (precipitate din soluţia B la raport CaO/P_2O_5 = 6,31, *p*H = 2,7 şi conţinînd 62% DCP şi 27% apatită) şi C-3 (precipitat din soluţia C la raport CaO/P_2O_5 = 5,84 / *p*H = 2,0 şi conţinînd 80% DCP şi 3% apatită). Un amestec mineral, conţinînd 50% probă de fosfat de calciu şi o varietate de urme de elemente, a fost realizat după specificaţiile American Institute of Nutrition (AIN) şi a fost încorporat în proporţie de 3,5% într-o alimentaţie raţională a AIN. Această alimentaţie a fost aplicată unui grup de cinci masculi de şoareci cu greutatea de 68-75 g (per şoarece) cu aproximativ 20 g pe zi, timp de 40 zile. S-a constatat că alimentaţia care a cuprins DCP, precipitat B-4 şi precipitat C-3, utilizate la exact acelaşi şoarece, măreşte greutatea acestuia cu aproximativ 7g pe zi. În comparaţie, şoarecii alimentaţi cu fluorapatită de sinteză nu au crescut în greutate mai mult de 5,3 g/zi şi rata de creştere scade pînă la zero după ziua 35. Simptomele intoxicaţiei cu fluor au fost de asemenea observate în acest grup de şoareci. Şoarecii încep să-şi piardă pofta de mîncare după 12 zile şi începe să le cadă părul după 17 zile, iar după ziua a 25-a intoxicaţia devine severă. Cercetările au ajuns la concluzia că în timp ce fluorapatita este necorespunzătoare şi nocivă, fosfatul de calciu conţinînd nu mai mult de aproximativ 10% fluorapatită, care poate fi preparat prin neutralizarea soluţiei de nitrofosfaţi cu raport F/P_2O_5 sub 0,3 la un raport CaO/P_2O_5 de aproximativ 6, este acceptabil şi eficient în alimentaţia pentru animale.

xxx Phosphorus and Potassium, nr. 175, sept./oct. 1991, p. 28

L.P.

Perfecţionări ale coloanelor din instalaţiile de gaze. Cînd în coloanele din instalaţiile de gaze apar probleme, se consumă efort şi timp pentru cercetarea cauzei şi găsirea soluţiei. Pînă cînd soluţia este implementată, apar pierderi de costuri în producţie şi adeseori probe de modificări şi erori. De aceea a devenit imperativ necesar să se găsească soluţii corespunzătoare, pe cît este posibil. S-a constatat că sînt necesare modificări în coloană corespunzătoare componenţei materiei prime noi, uneori intervenind cu detalii minore în proiect, construcţie, asamblare sau pornire pentru a înlătura o dificultate majoră în timpul funcţionării. Cîştigînd experienţă prin rezolvarea unor probleme mici, se acumulează un potenţial considerabil pentru rezolvarea problemelor mai grave întîlnite în prezent şi evitate în viitor. În continuare, se prezintă o serie de cazuri întîlnite şi rezolvarea acestora.

1. *Separarea apei într-un sistem absorber-deetanizator.* Acest caz descrie îngheţarea şi captarea apei într-un sistem deetanizator-absorber care duce la modificări în cadrul cărora fruntile de distilare din deetanizator au fost congelate şi recirculate la absorber. Acest caz se întîlneşte în general în instalaţiile de gaze naturale, care utilizează procedeul de absorbţie-regenerare pentru recuperarea hidrocarburilor grele din gazele naturale (în articol este dată schema tehnologică). Gazele naturale sînt mai întîi dehidratate într-o instalaţie de deshidratare cu trietilenglicol (TEG), apoi sînt răcite şi alimentate la absorber. În absorber, uleiul de absorbţie absoarbe componentele grele (LPG şi benzina) din gaze. Uleiul de absorbţie îmbogăţit a fost stripat în deetanizator pentru a îndepărta metanul şi etanul.

Iniţial s-au făcut o serie de modificări şi anume: fruntile de distilare din deetanizator au fost trimise la combustibilul gazos. În ultimul timp, a devenit economic să se recupereze componentele grele conţinute în acest flux. Pentru aceasta au fost adăugate un compresor şi un refrigerator. Fruntile de distilare din deetanizator au fost comprimate, răcite şi recirculate în materialul de alimentare din absorber. În urma acestor modificări, totuşi, tuburile refrigeratorului în aval faţă de compresorul fruntilor de distilare din deetanizator, se astupau din cauza îngheţării după fiecare aproximativ 8 h. Iniţial, sistemul TEG deshidrata gazul sub punctul de rouă cerut pentru funcţionarea instalaţiei. Cantităţi mici de vapori de apă, neîndepărtate prin conectorul TEG, pătrundeau în deetanizator. Aici apa era stripată datorită temperaturii înalte la partea inferioară şi evacuată în fluxul de vapori de fruntı de distilare. Aici această apă se concentra deoarece fruntile din deetanizator erau numai o fracţiune mică din fluxul de gaze. Cînd vaporii de fruntı din deetanizator au fost răciţi, această apă a îngheţat. Gheaţa acumulată în refrigerator bloca apoi tuburile.

Mulţi ani, soluţia de rezolvare a acestei probleme era dezgheţarea refrigeratorului o dată pe schimb, timp de aproximativ 2 h. În timpul acestei perioade fruntile din deetanizator ajungeau la punctul de aprindere. Eventual, s-a adăugat un mic pachet de material de deshidratare TEG la descărcarea fruntilor din compresorul de deetanizare. Aceasta a eliminat complet problemele de îngheţare.

În concluzie, atunci cînd o instalaţie se modifică, proiectantul trebuie să se concentreze nu numai asupra modificării propriu-zise ci, de asemenea, trebuie să se gîndească la interacţiunea modificării cu sistemul existent.

2. *Un schimbător de căldură creează probleme în două coloane.* Acest caz descrie cum datorită unei erori de proiectare, care transformă un schimbător de căldură în contracurent, într-un schimbător în co-curent, cauzează o separare săracă atît în absorber cît şi în deetanizator.

Cazul este descris într-o instalaţie de gaze care utilizează un procedeu de absorbţie-regenerare pentru a recupera hidrocarburile grele (este prezentată schema).

Gazul de admisie a fost contactat cu uleiul de absorbţie uzat, în absorber. Fruntile erau gazele prospectate (metan cu mici cantităţi de etan).

Produsul de fund era un ulei bogat, care conţinea etan, LPG şi benzină, absorbite în uleiul de absorbţie. După ce uleiul bogat părăseşte coloana, a fost amestecat cu materialul din absorber, răcit în treapta inferioară a refrigeratorului (E2) şi apoi a fost vaporizat brusc. Uleiul bogat, părăsind camera de evaporare, răceşte uleiul sărac într-un schimbător de căldură, apoi intră în deetanizator. Produsul de frunte de la deetanizator a fost metanul şi puţin etan absorbit în ulei. O parte din fruntile de la deetanizator au fost trimise la combustibil. Restul a fost comprimat şi recirculat la absorber. Produsul de fund al deetanizatorului conţinea ulei de absorbţie, o parte din etan, LPG şi benzină. LPG şi benzina au fost separate din uleiul de absorbţie într-o coloană de distilare. Uleiul de absorbţie cald de la coloana de distilare, a fost răcit cu ajutorul unui răcitor cu aer.

A fost apoi răcit, prin schimbul de căldură, cu ulei bogat, într-un schimbător de căldură. Uleiul sărac a fost presaturat apoi prin amestecare cu fruntile din absorber. Aceasta permite îndepărtarea căldurii de absorbţie în primul răcitor. Amestecul răcit a fost separat şi uleiul bogat presaturat a mers la partea superioară a absorberului. Problemele care au apărut sînt următoarele: atît absorberul, cît şi deetanizatorul funcţionează la eficienţă scăzută. Gazele prospectate conţin o cantitate excesivă de C_3 şi hidrocarburi grele. Partea de fund a deetanizatorului conţine o cantitate excesivă de etan şi metan. S-au făcut o serie de investigaţii. Condiţiile de funcţionare au fost comparate cu condiţiile de proiectare. S-a descoperit că gazul părăsind schimbătorul de căldură (E_3), a fost cu aproximativ 80° F mai rece decît în proiect, în timp ce gazul sărac părăsind E_3

a fost cu aproximativ 120° F mai cald decît în proiect. Atunci schimbătorul E_3 a fost oprit şi examinat. S-a constatat apoi că schimbătorul a fost iniţial specific ca un schimbător în contracurent însă, datorită erorii de proiectare, a fost construit ca un schimbător în echicurent. Aceasta a cauzat un transfer mic de căldură. Soluţionarea a constat în înlocuirea unei părţi a tuburilor schimbătorului E_3 pentru a-l transforma în schimbător în contra-curent.

3. *Injecţia discontinuă a spumantului într-un conector de amine.* Acest caz descrie agravarea spumării într-un conector de amine datorită adăugării discontinue a antispumantului. Este cazul unui absorber de amine în cadrul unei instalaţii de gaze.

Cu un ritm înalt, s-a realizat, aparent, un oarecare transport de lichid, de la partea superioară a absorberului. A fost suspectată spumarea. La adiţia unui antispumant pe bază de siliciu-apă, spuma s-a sedimentat. S-a luat hotărîrea să se adauge astfel de antispumant în coloană. S-a montat o pompă de injecţie a antispumantului. Cu scopul de a micşora costul pompei de injecţie, s-a recurs la adăugarea discontinuă a antispumantului în camera de aspiraţie a pompei de amine sărace.

Calculele au arătat că a fost necesar un galon antispumant. De îndată ce antispumantul ajunge în coloană, se produce un masiv transfer de lichid de la vîrful coloanei, gazele de frunţi devin atunci acide şi nivelul produsului de la baza coloanei scade. S-a constatat că, adăugarea unei cantităţi excesive de antispumant, poate provoca spumarea în loc de a o opri. Un antispumant este un component activ de suprafaţă, şi deci poate favoriza spumarea cînd este injectat în cantităţi excesive.

Pentru remediere, fluxul de gaze de la absorber a fost întrerupt, în timp ce aminele au fost ţinute în circulaţie. Sistemul absorber-regenerator, conţine un rezervor tampon de amine sărace şi conţinutul acestuia a fost amestecat cu depozitul sistemului, astfel, antispumantul a fost dizolvat. După 12 h s-a încercat să se reia gaze de la absorber. Spumarea a reînceput, aparent, antispumantul a fost încă insuficient diluat. Fluxul de gaz a fost întrerupt din nou. Aminele şi amestecul cu conţinutul rezervorului tampon s-au lăsat alte 12 h. O a doua încercare a fost apoi făcută prin reluarea gazelor de la absorber. Acest timp a fost corespunzător, ne mai producîndu-se spumare.

4. *Blocarea într-o coloană cu umplutură.* Acest caz descrie cum a fost atenuată blocarea, în apropierea fundului coloanei cu umplutură, prin stivuirea umpluturii din piciorul fundului coloanei. Este dat de exemplu răcitorul final cu pulverizare al compresorului de răcire pentru descărcarea gazelor într-o instalaţie de acetilenă (în articol este prezentată schema). Gazele provin de la reactorul de acetilenă şi conţin unele componente grele nesaturate.

Răcitorul final conţine un strat de umplutură de 40 ft cu inele Rasching de ceramică de 2 inci. Problema care apare este următoarea: componentele grele formează compuşi polimerici care blochează inelele. Blocarea este mai severă la piciorul fundului coloanei sau prin strat unde gazele calde vin mai întîi în contact cu umplutura. Funcţionarea coloanei, între spălări, era de aproximativ 4 luni. Pentru spălarea următoare era necesară din nou stivuirea incomodă a tuturor inelelor. După repornire nu mai aveau randamentul iniţial de răcire a gazelor. Stivuirea inelelor conduce la alunecarea vaporilor şi lichidului prin pasajele separate, cu transfer mic de căldură între faze.

Soluţia a fost următoarea: umplutura a fost îndepărtată şi reinstalată. În acest timp numai umplutura piciorului fundului coloanei (6 straturi) a fost stivuită. Restul s-a umplut "la întîmplare" utilizînd o tehnică de umplere la umed. După repornire, a fost asigurată o bună răcire şi problemele de blocare au fost practic înlăturate. Timpul de funcţionare a coloanei creşte, între spălări, de la 4 luni la 2 ani. Stivuirea straturilor de pe fundul coloanei elimină umplerea interstiţiilor şi permite continua spălare a polimerului în această regiune.

5. *Fixarea talerelor într-un absorber de acetilenă.* Acest caz descrie ridicarea talerelor în timpul unei refulări din cauza fixării slabe. Reacţia are loc într-un absorber cu diametrul de 6 ft utilizînd acetona pentru a absorbi acetilena dintr-un gaz care conţine, în principal, hidrogen, monoxid de carbon şi dioxid de carbon.

Coloana a conţinut, timp de mulţi ani, talere cu clopote barbotoare. În vederea măririi capacităţii talerelor cu clopote barbotoare, acestea au fost înlocuite cu talere perforate. Modernizarea coloanei a dus la funcţionarea bună timp de cîteva luni. Problema creată a fost apariţia în instalaţie a unei majore refulări, în care gazele de alimentare din coloană merg de la debit complet pînă la nici un debit şi înapoi la debit complet, în aproximativ 1 min. În urma refulării, absorberul încetează să mai funcţioneze. Gazele din partea superioară a coloanei întîmpină acelaşi fenomen ca gazele de alimentare. Coloana a fost oprită şi talerele au fost găsite stivuite pe fundul coloanei.

Acest tip de refulare a apărut din timp în timp în instalaţie, însă niciodată din cauza antrenării talerelor cu clopote barbotoare. Panoul talerului cu clopot era agăţat jos prin inelul de susţinere, care a prevenit refularea. Odată coloana fiind în funcţiune, sudarea în interior nu a mai fost permisă existînd teama apariţiei acetilurilor metalelor grele. În special acetilurile de mercur şi cupru sînt deosebit de instabile. Pentru acest motiv, nici un cîrlig nu s-a mai sudat pe talerele perforate. În timpul funcţionării normale, talerele erau menţinute jos prin greutatea proprie şi greutatea lichidului (peste talere). Aceasta totuşi nu a fost suficientă pentru prevenirea ridicării în timpul refulărilor majore.

Soluţia a fost următoarea: orificiile au fost făcute pe marginea verticală a talerului şi şuruburile au fost îngropate în aceste orificii. Piuliţa a fost îmbinată la fiecare şurub. Aceasta asigură două nivele de protecţie împotriva ridicării talerelor: frecarea adiţională între şurub şi perete şi mai important, o restricţie a mişcării în sus, prin ansamblul şurub/piuliţă. Talerele nu au mai fost dislocate niciodată.

xxx Hydrocarbon Processing, mai 1991, p. 89

L.P.

Structura proteinelor "văzută" prin rezonanţa magnetică. În vederea înţelegerii mecanismului de acţiune a catalizei enzimatice, a exprimării genetice sau a recunoaşterii moleculare a macromoleculelor biologice, determinarea structurii acestora este indispensabilă.

La ora actuală, structura unei molecule, în soluţie, se poate stabili prin rezonanţă magnetică asociată modelării moleculare. Contrar metodelor clasice de difracţie de raze X sau neutroni, utilizate pînă în prezent pentru determinarea structurii macromoleculelor, în cazul rezonanţei magnetice cristalizarea moleculelor nu mai constituie o etapă obligatorie. Metoda rezonanţei magnetice implică o soluţie nouă, nu necesită utilizarea de cristale, dar se utilizează pe un ansamblu de molecule total dezorientate şi agitate prin mişcarea browniană, la temperatura ambiantă şi în soluţie relativ diluată (1-10 mM). Aceasta este o spectroscopie de rezonanţă, care se bazează pe existenţa unui moment magnetic, spin, purtat de nucleele anumitor izotopi de elemente chimice (proton pentru hidrogen, carbon 13, azot-15--). Magnetizarea globală a eşantionului, care rezultă din adiţia tuturor acestor momente magnetice, poate intra în rezonanţă pînă ce respectivul eşantion este plasat într-un cîmp magnetic intens şi supus unei impulsionări de raze electromagnetice, în domeniul de unde radio (de frecvenţe metrice sau decimetrice). Frecvenţa de rezonanţă depinde de natura izotopului - deci de element - şi de intensitatea cîmpului magnetic creat printr-un magnet, în care este plasat eşantionul. Aceasta din urmă depinde, de mediul chimic al nucleelor de molecule studiate. Se obţine deci un

spectru de rezonanţă a cărei întindere totală, în frecvenţă, nu depăşeşte prin cîteva părţi/mil. (ppm = 10^{-6}), frecvenţa medie caracteristică a acestui izotop. Rezonanţa magnetică nucleară bidimensională, aplicată în cazul proteinelor la sfîrşitul anilor '70 pune în evidenţă, în special interacţiunile între nucleele de atomi învecinaţi în cadrul proteinei. Aceste interacţiuni sînt de două tipuri. Primul tip se produce pe parcursul legăturilor chimice prin intermediul electronilor care constituie aceste legături şi al doilea tip de interacţiune a momentelor magnetice de spin care se produce direct de-a lungul spaţiului, prin efect de dipol şi se atenuează, în egală măsură, foarte rapid, cu distanţa ce separă nucleele.

Determinarea structurii tridimensionale constituie rezultatul unei asociaţii de motive, care permite apariţia unor posibilităţi moderne de modelare pe ordinator a acestor structuri, plecînd de la această secvenţă primară stabilită de către biochimişti, de la legile fizice generale care guvernează structura şi de la proprietăţile dinamice ale acestor macromolecule.

Prevederea absolută a structurii unei proteine nu este posibilă dar însumarea sutelor de mii de "constrîngeri" rezultate din analiza de rezonanţă magnetică nucleară, permite să se obţină o structură definită în spaţiu, de un aspect univoc.

xxx La Recherche, 22, nr. 238, dec., 1991, p. 1518

L.P.

Complexarea cu ciclodextrină, cale de mărire a solubilităţii medicamentelor insolubile în apă. Cunoscută ca una din căile utile de mărire a solubilităţii substanţelor medicamentoase insolubile în apă, complexarea s-a aplicat prin diferite procedee, cu diferite substanţe. Între acestea din urmă se înscrie ciclodextrina, în cazul căreia s-au obţinut rezultate foarte bune.

Dintre procedeele de complexare a substanţelor medicamentoase în faza practică s-au preferat, din punct de vedere al producţiei efective a compuşilor de incluzie solidă, complexările de proces uscat. Procedeele prin amestecare cu bile, a fazei solide, s-au aplicat la diferite sisteme de substanţe aditive şi medicamentoase, pentru îmbunătăţirea ratelor de dizolvare a acestora din urmă. În acest mod s-au obţinut dizolvări corespunzătoare în cazul diferitelor sisteme cum ar fi: kitasamicin, indometacin, griseofulvin şi nifedipin, cu aditivi relevanţi. Procedeele prin amestecare cu bile s-au anticipat, de asemenea, pentru a produce anumiţi complecşi de incluziune prin aplicarea în sisteme de amestec a substanţelor medicamentoase şi a ciclodextrinelor. În plus, comportarea la complexare în fază solidă a substanţelor medicamentoase s-a examinat în sisteme prin amestecare cu bile, cu ciclodextrine (β-CO), pe baza informaţiilor privind solubilitatea în apă şi constituţia amorfă a amestecurilor solide.

Pe baza rezultatelor experimentale s-a ajuns la concluzia că solubilitatea substanţei medicamentoase în sisteme de amestecare cu bile a crescut în cazul oricărui raport molar β-ciclodextrină, comparativ cu solubilitatea substanţei medicamentoase ca atare. Sistemele de amestecare ale dietilstilbestrolului, totuşi, au prezentat o dizolvare însemnată chiar în soluţie de β-CD, ceea ce s-a atribuit complexărilor β-CD. Solubilitatea rezultată a dietilstilbestrolului, în sisteme de amestecare cu bile a pus în evidenţă valorile limită care au corespuns cantităţilor de substanţe medicamentoase predeterminate, pentru a defini greutatea amestecului utilizat iniţial pentru dizolvare. Amestecurile de dietilstilbestrol, obţinute prin amestecare cu bile, pot fi dizolvate ulterior în mediul de dizolvare. Avantajele solubilităţii substanţei medicamentoase, în sistemele de amestecare cu bile, au fost atribuite unei astfel de situaţii de amestecare cu constituenţi ce se transformă într-un medicament amorf şi care formează interacţiuni moleculare între substanţa medicamentoasă şi β-ciclodextrină.

NOZAWA, Y. ş.a.; Pharm. Ind., 53, nr. 7, 1991. p. 691

M.M.

Controlul emisiei de oxid de etilenă pentru procesele de sterilizare în industria farmaceutică. În producţia farmaceutică şi a produselor medicamentoase echipamentele şi ambalajele sînt dificil de sterilizat, datorită comportamentului termolabil al materialului din care acestea sînt confecţionate. De aceea într-un mare număr de cazuri pentru sterilizare se utilizează oxidul de etilenă, cu potenţial de a ucide celulele vegetative şi sporii în prezenţă de 5-15% apă la temperatura ambiantă. Oxidul de etilenă O.E. este de mare importanţă şi în industria chimică, la fabricarea etilenglicolului şi poliétilenglicolului, esterului etilenglicol, etanol aminelor şi substanţelor active de suprafaţă pe bază de etoxilaţi. Oxidul de etilenă pur se întrebuinţează ca mediu de sterilizare în aşa numitele procese vacuum, sau amestecat cu un gaz inert (în proporţie de 50-98% bioxid de carbon, azot), în autoclavele de sterilizare la presiuni pînă la 10 bar. În cadrul acestor procese, gazul rezidual este , în mod frecvent, emis în atmosferă, neîntrerupt, netratat. Clasificat în categoria substanţelor cancerigene de grad III (periculoase la > 0,1 g-% în substanţă), cu o concentraţie de emisie de 5 mg/Nm^3, la un flux al masei de 25 g/oră şi mai mare, *oxidul de etilenă*, a stat în atenţia autorităţilor spre aprobare, care pretind noi limite de emisie mai reduse la aplicarea sa practică. Pe baza unui proiect comun Messers, GEA Wiegand GmbH and Co., Ettlingen, s-a dezvoltat o instalaţie de curăţire a aerului de evacuare, prin care se aşteaptă ca emisia de oxid de etilenă să atingă concentraţii, în mod semnificativ, mai mici, sub valoarea limită veche de 5 mg/Nm^3.

Datorită proprietăţilor fizico-chimice, ale oxidului de etilenă, (de exemplu, echilibrul sistemului O.E. – apă, care este dezavantajos pentru procesul de absorbţie), precum şi conversiei sale, relativ înceată, în glicol, rezultă următoarele cerinţe, fundamentale, pentru designul unei instalaţii de obsorbţie cu conversie catalitică a oxidului de etilenă în glicoli:

- absorbţia la temperaturi foarte reduse, cel mai mare raport posibil lichid/gaz, în vederea minimalizării presiunii parţiale a oxidului de etilenă asupra soluţiei de spălare;
- reacţia la temperaturi posibile şi timpi de rezistenţă mari, ai soluţiei de spălare în rezervorul de reciclare, astfel încît conversia în glicoli să poată avea loc pe cît posibil asupra conţinutului în întregime.

După optimizarea finală a instalaţiei, concentraţiile de *etilenoxid* în diferite condiţii operaţionale, s-au situat, în gazul rezidual la limita de detecţie a cromatografului de gaz utilizat, limitele de detecţie fiind de 1,5 mg de oxid de etilenă/Nm^3.

Costurile operaţionale anuale sînt apreciate la 3973 DM din care costurile consumului de energie sînt estimate la 1133 DM, iar cele privind personalul la 400 DM.

Prin procesul de sterilizare în producţia farmaceutică, aproximativ 80 kg de oxid de etilenă se absoarbe lunar din aerul de evacuare şi se transformă în *etilenglicoli*. Lunar rezultă soluţii apoase în cantităţi de aproximativ 130 kg. Alegerea metodelor respective de recuperare a acestora va depinde de instalaţia existentă şi condiţiile locale, precum şi de cantităţile de soluţie de absorbţie produse. Soluţia de spălare trebuie să conţină aproximativ 70-80 % glicol. Compoziţia glicolilor s-a stabilit a fi următoarea: monoetilenglicol 57%, dietilenglicol 36%, trietilenglicol 6%, etilenglicoli superiori 1%. Etilenglicolul este biodegradabil.

xxx Drugs Made in Germany, 34, nr. 2, 1991, p. 56

M.M.

CHIMIE FIZICĂ

Studiu asupra activităţii electrocatalitice a electrozilor de aliaj Pt/Au în procesul electrooxidării metanolului. Este realizată o cercetare potenţiodinamică a electrooxidării metanolului în mediu acid şi alcalin la 5 temperaturi diferite în intervalul 20-60°C.
Sînt comparate, dependenţa suprafeţele ambelor faze de echilibru, S_1 şi respectiv S_2, a factorilor de asperitate f_1 şi f_2, şi densitatea de curent i_p a primului maxim catodic în prezenţa metanolului, faţă de masa şi compoziţia suprafeţei electrozilor din aliaj.
La toate temperaturile cercetate în cele 2 medii, I_p creşte cu creşterea lui S_1 şi f_1 şi atinge o valoare maximă la conţinutul masic de Au la care este înregistrată valoarea maximă a lui S_1.
Este determinată, de asemenea, energia aparentă de acţionare a procesului. Este prezentată dependenţa energiei de activare faţă de compoziţia masei electrozilor de aliaj în ambele medii. Se arată că introducerea Au în cantităţi definite (45% în mediu acid şi 30% în mediu alcalin) în masa de Pt sau modificarea suprafeţei acestuia prin anumite cantităţi de atomi adiţionali de Au (3% în mediu acid şi 50% în mediu alcalin) a facilitat cinetica proceselor investigate. Se consideră că rezultatele obţinute confirmă modelul "third body" (a 3-a concentrare) în acest caz particular şi mecanismul presupus în ceea ce priveşte otrăvirea electrocatalizatorul de Pt în celula de combustie cu metanol/aer.
Acestea completează informaţiile necesare pentru a explica proprietăţile sale unice.

JOTOV, Ph., Izvestia po himija, **24**, nr.1, 1991, p.43.

M.C.

Cercetări asupra conversiei fosfoghipsului cu soluţii de silicat-alcaline. Sînt prezentate rezultatele cercetărilor şi optimizarea procesului conversiei fosfoghipsului cu soluţii de silicat-alcaline, folosind schema cvasi-D-optimă, ca un polinom de ordinul 2. Parametrii studiaţi sînt: temperatura procesului - x_1, °C; timpul de reacţie - x_2, min; concentraţia SiO_2 în soluţia iniţială - x_3, %; valoarea de fosfoghips - x_4, %. Funcţiile folosite sînt rapoartele: SiO_2, iniţial /SiO_2 fază solidă = Y_1; Na_2O iniţial /Na_2O final derivat = Y_2; K_2O iniţial /K_2O final derivat = Y_3.
Modelele naturale ale proceselor sînt corecte în profil de 0,05. Gradele maxime de conversie, în procente, sînt următoarele: 97,4-98,1 pentru SiO_2; 97,6-98,4 pentru Na_2O şi 96,4-97,2 pentru K_2O. Ele pot fi obţinute în următoarele condiţii experimentale: temperatura - 86,1° C, timpul de reacţie - 76 min, concentraţia SiO_2 - 31,7 g/l şi valoarea de fosfoghips - 125%. Se discută influenţa parametrilor asupra valorii conversiei.
Pe baza datelor DTA, DSC, difracţiei cu raze X şi spectroscopiei în IR s-a constatat că faza solidă este $CaSiO_3$, avînd densitatea 1,82 g/cm^3, densitatea în vrac - 0,26 kg/l, suprafaţa specifică 114 m^2/g, gradul de alb 85% în comparaţie cu MgO şi mărimea particulelor - sub 60 μ. S-a confirmat că $CaSiO_3$ poate fi folosit ca adsorbant.

GRUNCHAROV, Iv., Izvestia po himija, **24**, nr.1, 1991, p.54

M.C.

Studiul teoretic al hidratării catalizate de acizi a grupei carbonil: cazul formaldehidei. Reacţia de hidratare a formaldehidei, în prezenţa unui proton hidratat, prezintă o importanţă teoretică deosebită, fiind cea mai simplă reacţie a grupei carbonil şi putînd fi considerată un model pentru situaţiile mai complexe. Reacţia este interesantă şi prin faptul că nu se produce în fază gazoasă, ci necesită introducerea în calcul a apei în scopul unei abordări realiste în cadrul mecanicii cuantice. Metodele chimiei cuantice moleculare s-au utilizat pentru analiza hipersuprafeţei de energie potenţială. Structurile de echilibru s-au obţinut printr-o metodă ce utilizează prima şi a doua derivată a energiei potenţiale, confirmînd prin acestea natura extremului. Se discută influenţa prezenţei unui număr de una sau două molecule de apă. Studiul demonstrează existenţa unei căi de reacţie de energie joasă în cazul hidratării catalizate de un proton în prezenţa a două molecule de apă. Mecanismul reacţiei presupune o succesiune de etape de adiţie /eliminare şi evidenţiază rolul perechilor de electroni neparticipanţi ale atomilor de oxigen şi rolul legăturii duble C=O în acest domeniu.

PEETERS, D. şi LEROY, G., Cann. J. Chem., **69**, nr.9, 1991, p.1376

C.M.

Spectrele de emisie ale unor compuşi fluorbenzenici, obţinute prin impact controlat cu electroni. Spectrometria de emisie cu excitare prin impact cu electroni prezintă avantaje nete faţă de metoda fotoexcitării în cazul excitării pînă la stări înalt-excitate, stări interzise optic şi stări de triplet. Compuşii aromatici prezintă o emisie optică intensă corespunzătoare tranziţiei $S_1 \rightarrow S_0$ a moleculei iniţiale, ca şi benzi corespunzînd speciilor H^*, CH^* şi C_2^*. Electronii pot induce atît tranziţii permise optic, cît şi interzise optic atunci cînd energia electronului incident este apropiată de energia de prag a unui proces de excitare.
S-au analizat spectrele de emisie fluorescentă ale fluorbenzenului, p-di-fluorbenzenului şi hexafluorbenzenului excitaţi prin coliziune cu electroni, în regiunea 250-450 nm, pentru studierea dinamicii sistemului aromatic excitat. Aceste spectre au prezentat o bandă ce poate fi atribuită tranziţiei $S_1 \rightarrow S_0$ a moleculei iniţiale. Benzile fluorbenzenului şi p-difluor-benzenului sînt intense şi au prezentat o pronunţată structură vibraţională, iar tranziţiile vibraţionale intense au fost permise optic, în timp ce banda hexafluorbenzenului a fost slabă şi largă şi nu a prezentat o structură vibraţională clară.

FUKUZUMI, T., NAKASHIMA, K. şi OGAWA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., **64**, nr.8, 1991, p. 2323.

C.M.

Centrii puternic acizi generaţi pe cristalele de dimensiuni reduse ale anatasului (TiO_2). Centrii acizi situaţi pe oxizii metalici pot apare datorită prezenţei grupelor hidroxil superficiale sau unui dezechilibru al sarcinilor electrice localizate pe suprafaţă şi pot acţiona ca un acid Lewis în reacţiile catalitice. Noi centri acizi pot fi generaţi pe suprafaţa oxizilor metalici dopaţi (cu alţi ioni metalici de sarcină diferită) şi /sau micşti, dar un dezechilibru al sarcinilor electrice poate apărea chiar pe oxizii metalici mono-componenţi, care prezintă cristalite de dimensiuni reduse, deoarece este de aşteptat ca proprietăţile electronice ale cristalitelor foarte mici de metal sau oxid metalic să difere, într-o măsură oarecare, de proprietăţile electrice în masă ale aceloraşi materiale.
Aceste diferenţe sînt atribuite, parţial, imperfecţiunilor superficiale ale structurilor cristalografice ale cristalitelor de dimensiuni reduse.
S-au estimat proprietăţile acide ale anatasului (TiO_2) cu cristale de diferite dimensiuni, prin urmărirea desorbţiei controlate termic a amoniacului, ca şi prin analiza spectrului IR al piridinei adsorbite la temperatură ridicată. Anatasul cu cristale de dimensiuni controlate s-a obţinut prin hidroliza tetraizopropoxidului de titan dizolvat în alcool propilic, utilizînd

cantităţi diferite de apă distilată. S-a confirmat ideea că proprietăţile anatasului au fost influenţate puternic de dimensiunea cristalelor. Aciditatea centrilor acizi a crescut considerabil cu reducerea dimensiunii cristalelor. Activitatea specifică şi energia de activare pentru izomerizarea 1-butenei pe anatas au depins de dimensiunea cristalelor.

NAKABAYASHI, H. ş.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., **64**, nr.8, 1991 p.2428

C.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Căile de revitalizare a producţiei de amoniac. Principalele obiective ale proceselor de obţinere a amoniacului au fost şi sînt cele de îmbunătăţire a eficienţei şi de micşorare a consumului de energie, obiective realizabile cu investiţii cît mai mici. Căile de revitalizare ale producţiei de amoniac sînt numeroase şi includ: îmbunătăţirea utilizării căldurii, îmbunătăţirea performanţelor catalizatorului, reducerea pierderilor de presiune şi încă multe altele.

Articolul descrie pe scurt căile de modernizare a instalaţiilor de amoniac, cu accent deosebit pe procesele tehnologice ale firmelor ICI şi Kellogg, care utilizează un nou catalizator pe bază de ruteniu. Se consideră că procesul de obţinere a amoniacului cuprinde trei etape distincte: prepararea gazului de sinteză prin reformarea primară şi secundară; purificarea gazului de sinteză, îndepărtarea şi recuperarea CO_2; sinteza amoniacului;

Firma ICI, prin tehnologia sa LCA, realizează o economie importantă, în prima etapă a procesului, utilizînd căldura generată în a doua fază de reformare catalitică (proces exoterm) pentru prima etapă de reformare a hidrocarburii (etapa endotermă) eliminînd astfel nevoia de abur. În acest scop reformarea catalitică se realizează într-un reformator special, descris în amănunt în articolul prezentat. O altă îmbunătăţire adusă procesului de obţinere a amoniacului are loc în cadrul etapei de sinteză. Catalizatorul clasic utilizat pentru această fază este catalizatorul de fier.

Îmbunătăţirile aduse catalizatorului, pentru modificarea performanţelor acestuia, s-au realizat, în decursul anilor, prin adăugarea de promotori, cum sînt: oxizi de Al, K, Ca, Mg şi Si. Adăugarea oxizilor de Ca măreşte mult performanţele catalizatorului. Din 1979, firma Kellogg a înlocuit, însă, catalizatorul de fier cu un catalizator pe bază de ruteniu pe suport de grafit, îmbunătăţind astfel mult performanţele acestuia.

x x x Fertilizer International, nr.304, decembrie 1991, p.47

S.C.

Sinteza plasmochimică a pudrei de β- alumină înalt dispersată. Pudra slab cristalină şi înalt dispersată de polialuminat de sodiu, care conţine în amestec o fază neidentificată, a fost preparată prin evaporarea unor amestecuri pudre de aluminiu şi compuşi de aluminiu, sodiu, litiu şi magneziu, care conţin oxigen, în curent de plasmă la temperatură scăzută. Aria suprafeţei specifice a pudrei obţinute este de 15-40 m^2/g şi este controlată prin intermediul condiţiilor de sinteză şi prin conţinutul de oxid de sodiu. Forma particulelor este sferică. Aprinderea pudrei în aer la 1 200° C demonstrează obţinerea de β''-Al_2O_3 cu aria suprafeţei specifice de 15-22 m^2/g, care conţine cantităţi foarte mici de β-Al_2O_3, cantitatea acesteia din urmă fiind scăzută prin introducerea de Li_2O sau MgO în sistemul Al_2O_3 - Na_2O.

GRABIS, A.P.; Latvijas Kimijas Zurnals, nr.5, 1991, p. 544

M.C.

CHIMIE ORGANICĂ

Propanol din propenoxid. Propenoxidul este cunoscut ca o substanţă de plecare în sinteza poliuretanilor, a poliesterilor, prin intermediul propan 1,2-diolului, precum şi ca intermediar pentru obţinerea unor substanţe cu molecularitate redusă.

Pentru obţinerea propan 1-01-, numit în general propanol-din propen-oxid, au fost alese două căi.

Utilizînd difosfatul de nichel, drept catalizator, are loc izomeriazarea propenoxidului la alcool alilic şi propionaldehida, reacţia avînd loc cu o selectivitate de 99%. Fără a fi necesară o izolare a componentelor, produsul izomerizării se hidrogenează la propan 1-01.

Catalizatorul de difosfat de nichel se obţine prin precipitarea la 80° C a fosfatului de nichel amoniu monohidrat din soluţie de clorură de nichel cu fosfat de amoniu. Prin încălzire la 720-1170 K are loc formarea difosfatului de nichel cu scindare de amoniac şi apă.

Cea de-a doua cale foloseşte, drept catalizator, oxizi de cobalt şi aluminiu. În prezenţa acestora propenoxidul este hidrogenat regioselectiv la propan-1-01 cu o selectivitate de 88%.

Regioselectivitatea reacţiei este condiţionată de compoziţia catalizatorului, deoarece, odată cu reacţia principală şi în detrimentul acesteia, au loc reacţii secundare cu formare de apă, propan 2-01 şi acetonă.

Diferite compoziţii de catalizator cu precizarea temperaturilor de reacţii şi a selectivităţii lor corespunzătoare, sînt prezentate în tabele.

HAUTHAL, H. şi alţii, Chemische Technic, nr.10, oct.1990, p.388.

G.N.

Oxidarea fenilciclohexanului la fenil-ciclohexil hidroperoxid pentru producerea cuplării fenolului şi ciclohexanonei. Atît în prezenţa cît şi în absenţa iniţiatorilor reacţiei, procedeul are un randament bun în obţinerea hidroperoxidului.

Selectivitatea descompunerii fenilciclohexil-hidroperoxidului cu acid lasă încă de dorit. Acizii utilizaţi drept promotori ai reacţiei sînt H_2SO_4, sau H_3PO_4 la o temperatură de 5-10° C, HCl la 210° C sau HF la 0-5° C. Cu toate îmbunătăţirile aduse procedeului, acesta nu poate fi comparat, deocamdată din punctul de vedere economic, cu procedeele obţinerii fenolului din cumen sau ciclohexanonei din ciclohexan. În articol sînt prezentate rezultatele experimentale la nivel de laborator, efectuate de cercetătorii iugoslavi, instalaţiile utilizate, condiţiile de reacţie, precum şi produşii de oxidare ai fenilciclohexanului cu caracteristicile lor fizico-chimice.

MIRAVEC, D., REMENAROVA Z. s.a., Ropa a Uhlie, nr.11, 1991, p.664.

S.C.

♦**Reacţia ilurii de carbonil cu cloroformul.** Ilurile de carbonil 2, obţinute prin termoliza alcoxioxadiazolinelor 1 în cloroform, reacţionează cu cloroformul pentru a forma cetali (3) ai 1,1,1- tricloropropanonei. Bazîndu-se pe analiza produşilor de la termoliza compusului 1 într-un amastec de solvenţi ($CHCl_3$/$CDCl_3$, amîndoi în exces), s-a evaluat că, la 80° C, efectul izotopic (K_H/K_D) este egal cu 5. Se propune un mecanism, care implică o formaţie constînd în legături C-Cl şi C-H pornind de la atomii de C ai ilurii şi atomii de Cl şi H ai cloroformului. Cetalii de 1,1,1-tricloropropanonă au fost preparaţi primii. Se prezintă metode de preparare a unor cetali şi diferite date spectroscopice pentru aceştia.

BÉKHAZI, M., Can.J.Chem., 1991, nr.69, p.1507

M.C.

Transformarea directă a metanolului în produse chimice oxigenate şi hidrocarburi lichide.

Metoda clasică de obţinere a metanolului, şi formaldehidei din gaz metan presupune următoarele etape: transformarea gazului

metan în gaz de sinteză ($CO+H_2$); sinteza metanolului din gazul de sinteză; dehidrogenarea oxidativă a metanolului. O metodă utilizată industrial, mai ales pentru obţinerea formaldehidei, este oxidarea directă a hidrocarburilor saturate aciclice. În articol sînt prezentate cercetările privind termodinamica reacţiilor, cinetica chimică precum şi mecanismul procesului de oxidare parţială a metanului pentru obţinerea metanolului şi formaldehidei. Reacţiile ce au loc sînt următoarele: $CH_4 + O_2 \rightarrow NCHO + H_2O$; $CH_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CH_3OH$; $CH_4 + 1/2\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2$; $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$.

Mecanismul acestor reacţii de oxidare este un mecanism radicalic, în care un rol deosebit este îndeplinit de HOO.

Acest proces de oxidare parţială are loc în prezenţa unor catalizatori pe bază de oxizi metalici, metale sau zeoliţi pe suport de SIO_2 sau alumino-silicaţi. Catalizatorii utilizaţi sînt M_0O_3, V_2O_5 precum şi WO_3 şi Cr_2O_3.

În ceea ce priveşte zeoliţii utilizaţi drept catalizatori, aceştia sînt de tipul NaA, $Co_{1-x}Na_xA$, NaX sau NaY. Sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate cu aceste tipuri de catalizatori, precum şi mecanismele ce evidenţiază aportul acestora în reacţiile de oxidare.

Catalizatorul pe bază de M_0O_3/SiO_2 lucrează la temperaturi de 500-600° C, prezintă o selectivitate de 10-15% pentru metanol şi de 10-60% pentru formaldehidă şi realizează o conversie a metanului de 10-15%. Folosind un suport de $SiO_2 \cdot Al_2O_3$ şi un raport $CH_4 : O_2 = 17,5$, selectivitatea pentru formaldehidă creşte la 46,5%. Sînt prezentate şi alte studii efectuate cu catalizatori metalici cum este Pd pe suport de ThO_2 sau Al_2O_3, sau a catalizatorilor combinaţi $LiCl-Pd/SiO_2$. Pentru obţinerea hidrocarburilor lichide sînt prezente studii ale pirolizei metanului pe catalizatori combinaţi pe bază de oxizi metalici, metale, cloruri metalice şi zeoliţi, temperatura de lucru fiind în intervalul 750-1000° K.

SCEEROVA, J., BAJUS, M., Ropa a Uhlie, nr.33 1991 p.721

S.C.

Cicloadiţia N, α - diarilnitronelor la p-benzochinonele substituite. Derivaţii p-benzochinonici joacă un rol important în reacţiile redox bioorganice, ceea ce a determinat studierea atentă a reacţiilor p-benzochinonelor, dintre care cicloadiţia compuşilor 1,3-dipolari este cunoscută drept o reacţie importantă datorită regioselectivităţii şi condiţiilor de reacţie blînde. N, α- diarilnitronele (ca 1,3 dipoli tipici) au reacţionat cu 2,5- sau 2,6 - dialchil-p-benzochinonele la dubla legătură C=C a chinonelor, în mod regioselectiv, cu formarea de cicloaducţi izoxazolidinici, care suferă retrocicloadiţie. p-Benzochinonele substituite cu substituenţi atrăgători de electroni nu formează nici un cicloaduct. Aceste reacţii constituie primul exemplu reuşit de cicloadiţie intermoleculară nitronă-chinonă.

SHIRAISHI, S. ş.a., Bull.Chem.Soc.Jpn., **64**, nr.8, 1991, p.2388

C.M.

Transferul intramolecular de electroni şi reacţiile de substituţie nucleofilă S_{N^2} în cazul anionilor radicali ai 1-benzoil- ω- haloalcanilor, studiate prin radioliză în impulsuri. S-au studiat reacţiile de reducere monoelectronică a 1-benzoil-ω-haloalcanilor (Cl, Br, I) de către electronii solvataţi şi, respectiv, reacţia intramoleculară ulterioară a anionilor radicali astfel formaţi, printr-o tehnică de radioliză în impulsuri. S-a constatat că mecanismul reacţiei (transfer de electroni sau substituţie nucleofilă S_{N^2}), ca şi constantele de viteză s-au modificat în funcţie de natura halogenului şi de lungimea lanţului metilenic al substratului. Deşi ordinea corespunzătoare reactivităţii stabilite pe baza atomilor de halogen desprinşi a fost I, Br, Cl, uşurinţa cu care se produce reacţia de substituţie nucleofilă S_{N^2} corespunde ordinii Cl>Br>I. Vitezele de reacţie depind şi de polaritatea solventului utilizat.

KIMURA, N. şi TAKAMURU, S., Bull.Chem.Soc.Jpn., **64**, nr.8, 1991, p. 2433

C.M.

MEDICAMENTE

Determinarea numărului de organisme din aerul aferent incintelor de producţie, cu ajutorul celor mai noi instrumente dezvoltate. Potrivit principiului impactului, pentru determinarea organismelor din aerul aflat în incinta de producţie s-au dezvoltat două noi instrumente de măsurare: RSC Plus (o modificare a standardului RSC care cuprinde o serie de puncte tehnice) şi SAS Compact Sampler, care este testat în privinţa manipulării, posibilităţii de validare, randamentului unităţilor formatoare de colonii şi costurilor. Rezultatele acestor testări au fost comparate cu cele obţinute prin filtrare, ca metodă de referinţă. În acelaşi timp sînt prezentate şi elucidate o serie de constatări legate de metoda de filtrare, materialul filtrant, viteza de aspirare şi timpul de determinare. Compararea instrumentelor a pus în evidenţă că fiecare metodă prezintă avantaje şi dezavantaje, alegerea sa depinzînd de cerinţe şi problema de soluţionat. În cazul celor mai multe incinte de producţie noile instrumente reprezintă o alternativă reală la metoda de filtrare. Rezultatele obţinute, prin trei tehnici diferite, sînt comparabile unele cu altele, iar pe de altă parte, standardul RCS prevede randamente ale numărătorilor microbiene, care sînt considerabil mai mari decît cele obţinute aplicînd alte metode.

VON HECKER, W. şi MEIER, R.; Pharm.Ind., **53**, nr.5, mai 1991, p.496

M.M.

Procedee de fabricaţie farmaceutică, la scară largă. Compararea diferitelor căi abordate. Pentru determinarea valorii de piaţă a unui preparat farmaceutic, cel mai important factor constă în diferenţierea în privinţa timpului potenţial terapeutic. În vederea reducerii timpului de dezvoltare multe activităţi sînt obţinute în paralel, în locul unei scheme secvenţiale. Procedeele de dezvoltare a fabricaţiei farmaceutice, care reprezintă o parte integrală a dezvoltării formei farmaceutice finite, încep, întotdeauna, la un anumit timp, la care sînt disponibile numai cantităţi limitate de ingredient activ şi în plus se obţin numai la scară redusă. În consecinţă procedeele în timpul dezvoltării trebuie să fie extinse. Analizîndu-se procedeele la scară largă, utilizate la ora actuală în industria farmaceutică, se apreciază că acestea, în cea mai mare parte empirice, pot fi îmbunătăţite dacă, pe de o parte sînt luate în considerare criteriile de similaritate şi pe de altă parte dacă procedeele sînt descrise fără dimensiune. Potrivit teoremei π, aceste procedee permit o reducere a numărului de factori necesari pentru o descriere completă a unui anumit proces. Toţi aceşti factori determină influenţa metodelor de fabricaţie asupra calităţii produsului, formînd o bază raţională pentru validarea procesului de producţie. Pentru demonstrarea utilităţii căii propuse se prezintă cîteva exemple.

VON ZIMMERMANN, I.; Pharm. Ind., 53, nr.4, apr. 1991, p.377.

M.M.

3-Aminorodanin şi 2-hidrazin-2-imidazolin hidrazone. Sinteză şi acţiunea farmacologică. În cadrul sintezei de noi heterocicluri, cu aplicaţii potenţiale biologice, s-au preparat două serii de hidrazone prin condensarea a diferite aldehide cu 2-aminorodanină (serii1) şi 2-hidrazino-1-imidazolină (serii2). Analizîndu-se relaţia structură-activitate s-a constatat că în timp ce derivaţii tiofenici au prezentat efect antiparazitic, compuşii 5-nitro-tiofen-2-carboxialdehidă şi în special hidrazonele cu

3-aminorodanină şi 2-hidrazin-2-imidazolină au manifestat un interesant efect protozoocid. De asemenea, s-a observat că activitatea faţă de Entamoeba histolytica este în special însemnată în cazul în care funcţia hidrazonă rezultă din condensarea dintre o aldehidă nitroheterociclică şi 2-amino-2-imidazolină. În cazul hidrazonelor obţinute de la o aldehidă nitroheterociclică s-a observat, exclusiv, un efect pozitiv trichomonacid. Testările efectuate au permis să se ajungă la concluzia că alegerea hidrazinei este importantă pentru superioritatea derivatului imidazolinic. De asemenea, a reieşit că activitatea leishmanicidă este mai bună în cazul derivaţilor tiazolidinici decît a celor imidazolinici şi remarcabilă în cazul în care hidrazona este obţinută de la nitrofurfural. Totuşi, activitatea antimalarică a crescut, în mare măsură, în cazul în care aldehida implicată a avut o structură nitrofenolică.

MADADI, N.E. ş.a., Boll.Chim.Farm., 130, nr.4, aprilie 1991, p.124

M.M.

Antiinflamatoare ne-steroidice. XXII - Acizi aril-hidroxi-fluorfenil-propionici chirali. În cadrul cercetărilor privind raportul dintre activitatea antiinflamatoare şi caracteristicile structurale (în special cele sterice), în cazul compuşilor nesteroidici s-au preparat diverşi acizi arilalcanoici chirali, dintre care cei mai activi, cu o acţiune antiedematoasă de circa 90%, s-au constatat a fi acizii (-)-m-tolil-1-(t)-m-anisil-hidroxi-bifenilil propionici. Cunoscîndu-se că analogii fluorfenilici ai acizilor bifenilil alcanoici au activitate antiinflamatoare interesantă, s-au sintetizat acizii 3-(m-tolil) şi m-anisil-3-hidroxi-3-(2-fluorfenil)-propionici, cu ajutorul reacţiei Reformatsky, urmată de hidroliza etilesterilor obţinuţi. Acidul m-tolil s-a constatat a fi inactiv, iar analogul m-anisil va avea o activitate nesimnificativă. Confruntînd aceste rezultate cu cele relative la acizii difenilici, de referinţă, s-a arătat că în această serie compuşii difenil, respectiv fluorfenil, constituie o regiune hidrofobă optimă pentru posibila interacţiune a acestora cu locurile inflamatorii. Această proprietate poate fi atribuită, în mod esenţial, libertăţii relative de orientare a celor două cicluri fenilice ale grupului.

BURNELLI, S. ş.a.; Boll. Chim.Farm., 130, nr.4, aprilie 1991, p.133

M.M.

Retardarea substanţelor medicamentoase slab bazice.Îmbunătăţirea eliberării dehidroergotaminei metan sulfonat din formele finite de difuziune. Principiul îmbunătăţirii eliberării bazelor slabe, prin adăugarea de acid succinic, utilizat cu succes în cazul alcaloizilor din opiu, neurolepticelor fenotiazinice şi vincaminei, nu este aplicabil la dehidroergotamină metan sulfonat (DETNS). Deoarece solubilitatea substanţei medicamentoase scade, în mod considerabil, de la *p*H=3, aciditatea acidului nu este suficient de prelungită pentru a ţine substanţa activă în soluţie pentru difuziunea în mediul biologic înconjurător. Acizi mai puternici, cum este acidul tartric sau acidul citric, pot fi deci utilizaţi ca stabilizatori de *p*H, în vederea asigurării eliberării substanţei medicamentoase, independent de *p*H. În cazul în care cristalele de acid citric sînt utilizate ca "purtători" ai substanţelor medicamentoase, după sprayere pe substanţa activă şi acoperire cu un strat de retardare, format din polimetacrilat 9%, se obţine o rată de eliberare totală, uniformă, de aproximativ 90%. Datorită solubilităţii mari în apă a acestor acizi, pentru retardare sînt necesare cantităţi mai mari de film de acoperire decît pentru acoperirea cristalelor de acid succinic sau a globulelor de zahăr. În gama de mărime 0,5-1mm, mărimea cristalelor are asupra eliberării componentului activ o influenţă neînsemnată. Rezultatele studiului întreprins sînt prezentate tabelar şi reprezentate grafic.

VON THOMA, K. şi KNOTT, F.; Pharm Ind., 50, nr.7, 1991, p.826.

M.M.

Prepararea de microsfere de tinidazol utilizînd răşini - poliacrilat. Microsferele, ca formă farmaceutică, posedă o serie de avantaje esenţiale, asigurînd o eliberare prelungită a substanţei medicamentoase. Pentru obţinerea acestora se utilizează diferiţi polimeri biodegradabili sau insolubili în soluţii biologice. Tinidazol (1-2(etilsulfonil)etil-2-metil-5-nitromidazol) a fost încorporat în microsfere constituite din răşini - poliacrilat printr-un proces de evaporare a solventului. Prepararea se bazează pe dispersarea unei soluţii a substanţei medicamentoase în acetonă şi a polimerului în ulei de parafină. Studiindu-se influenţa principalilor factori de fabricaţie (viscozitatea mediului, raport polimer - substanţă medicamentoasă, adăugarea de stearat de magneziu, viteza de agitare şi temperatura), asupra caracteristicilor tehnologice ale microsferelor (formă, distribuţia mărimii, plasarea substanţei medicamentoase) s-a constatat că: viscozitatea optimă este influenţată de raportul polimer - substanţă medicamentoasă pe măsura creşterii cantităţii de substanţă medicamentoasă valorile viscozităţii optime scad; eliberarea, în mai mare măsură, a substanţei medicamentoase din microsfere depinde de raportul cantitativ dintre acestea şi polimer; microsferele cu mărimi de particule mai mici cresc numeric pe măsura creşterii vitezei de agitare; temperatura optimă este de 10-15° C; adăugarea de cantităţi relativ mici de stearat de magneziu la soluţia de polimer determină o reducere însemnată a mărimii microsferei.

TEANCOV, St. ş.a.; Pharm. Ind., 53, nr.7 iul. 1991, p.695

M.M.

Teste de stabilitate ale substanţelor active şi ale produselor finite. Avînd în vedere că nici un produs medicamentos nu ar trebui comercializat fără menţionarea instrucţiunilor de stocare şi a termenului de valabilitate ca rezultante ale testelor de stabilitate, se analizează principiile pentru elaborarea expertizelor de stabilitate a substanţelor active medicamentoase, a produselor finite şi a agenţilor de îngrijire a sănătăţii, prevăzute în Germania, comparativ cu reglementările FDA, Comunităţii Europene şi Japoniei. Comparaţia s-a axat în special asupra unor puncte de vedere între care: caracterul de recomandare sau legătura legală a principiilor pentru testul de stabilitate a medicamentului; diferenţa dintre substanţa activă medicamentoasă şi forma de dozare în privinţa expunerilor de stabilitate cerute şi a datei referitoare la timpul de valabilitate şi instrucţiunile de stocare; aspecte ale obţinerii investigaţiilor pe termen lung, incluzînd condiţiile de stocare cerute, numărul seriilor şi calitatea probelor test, timpul de investigaţie şi parametrii test; evaluarea rezultatelor test pentru dovedirea termenului de valabilitate şi caracterizarea cerută referitoare la produşii de degradare; test de stabilitate în privinţa exportului medicamentului în zone climatice; un şir de teste accelerate, evaluarea necesităţii unor astfel de investiţii, accpetarea rezultatelor şi afirmaţiile privind termenul de valabilitate, care decurg din acestea; instrucţiuni referitoare la stocare şi timpul de stocare; expuneri cerute referitoare la stabilitate în cazul unei compoziţii a medicamentului modificate şi/sau sinteza substanţei medicamentoase.

x x x Pharm.Ind., 53, nr.7, iul.1991, p.682.

M.M.

PETROCHIMIE

Reducerea conţinutului de sulf din combustibilul diesel. O problemă stringentă şi foarte larg dezbătută este reducerea conţinutului de sulf din combustibilul diesel. Limitele actuale se situează între 0,2-0,3% funcţie de ţară, dar tendinţa este de diminuare. California şi ţări din sudul Europei ar dori impunerea unei limite de 0,5%, dar alte ţări îşi propun doar 0,2-0,1%. Cu toate acestea, standarde foarte severe se pot impune în ceea ce priveşte emisiile de CO, NO_x şi hidrocarburi nearse, la instalaţiile ce produc combustibil diesel. Avînd în vedere dezactivarea catalizatorilor, conţinutul de S din combustibilul diesel ar trebui redus cel puţin la 0,05%.

Conţinutul de NO_x poate fi controlat prin menţinerea amestecului aer-combustibil la nivelul stoichiometric şi prin reducerea gazelor evacuate în sistem.

x x x Hy droc. Process., aug. 1991, p.50-f

C.I.

Rolul cracării catalitice în strat fluidizat. Îmbunătăţirile aduse tehnologiei de cracare catalitică în strat fluidizat (CCSF) vor avea drept consecinţă dezvoltarea proceselor de sinteză a produselor oxigenate precum: metil-terţ-butileter, etil-terţ-butileter, etc.
Deci performanţele CCSF afectează direct sintezele organice reprezentate de eterificare şi alchilare.
Unele procese de cracare implică o mai mare viteză de alimentare şi conversie; otrăvirea nichelului şi vanadiului, obţinerea de gaze; o selectivitate corespunzătoare pentru produsele superioare şi pentru cocs; supracracarea; selectivitatea zeoliţilor spre producerea de iso-olefine; pretratarea materiei prime; efecte în aval de instalaţia de cracare.
Din punct de vedere al creşterii vitezei de alimentare şi conversie este necesară îmbunătăţirea catalizatorilor. Tendinţa actuală este de a folosi materie primă mai grea, cu un conţinut de metale mai ridicat. Înainte catalizatorii sacrificau produsele de bază şi viteza reacţiei pentru a satisface exigenţele privind cocsul şi gazele. Acum însă, catalizatorii sintetizaţi pe baza relaţiei de aciclitate, formulate de Lewis şi Bronsted, sînt direcţionaţi spre micşorarea producerii de cocs şi gaze în proces. Astfel, rolul contaminanţilor metalici, precum Ni, vanadiu şi fier, în producerea cocsului este minimalizat prin controlul aciclităţii catalizatorilor. Noi reţele de catalizatori minimalizează reacţia nedorită de dehidrogenare.
Olefinele C_4 şi C_5, produse prin cracare catalitică, nu sînt corespunzătoare proceselor ulterioare de sinteză, necorespunzînd standardelor. Sînt preferate de aceea iso-olefinele provenite de la reformarea benzinei. Pe de altă parte nC_4 şi nC_5 ar putea fi transformate în benzină de alchilare. De aceea, specialiştii în problema catalizatorilor industriali se orientează spre îmbunătăţirea selectivităţii spre producerea de C_4/C_5 în cantităţi mai mari prin cracare catalitică în strat fluidizat. Obţinerea de iso-olefine este o necesitate, un obiectiv de cercetare.
Un catalizator mai bun ar putea însemna şi diminuarea costisitoarelor procese de pretratare, cînd se folosesc materii prime grele. Produsele de vid necesită hidrotratare pentru a feri catalizatorii de dezactivare. De asemenea se impune un control al emisiilor de S sau SO_x, înainte de hidrotratare.
Severitatea reacţiei şi temperatura pot creşte durata şarjei pe măsură ce calitatea materiei prime creşte, prin eliminarea aromatelor. Astfel subprodusele se vor diminua şi produsele de vid vor putea fi folosite la hidrocracare.

x x x Hydroc. Process., aug.1991, p.23

C.I.

Chimia aditivilor tensioactivi pentru combustibilii de motoare. Compoziţiile agenţilor tensioactivi azotaţi, utilizaţi ca aditivi pentru combustibilii motoarelor, pot fi clasificaţi în cîteva grupe principale şi anume: derivaţi ai fenolului şi alcoolilor; derivaţi ai acizilor carboxilici; derivaţi ai poliolefinelor; derivaţi ai acizilor sulfuric şi fosforic şi alţi compuşi. Această clasificare s-a efectuat pe baza materiilor prime de la care se porneşte. Rolul acestor aditivi este acela de inhibitori de coroziune pentru carburatorul motorului precum şi pentru alte părţi ale motorului, ce vin în contact cu combustibilul. Un alt rol foarte important al aditivilor este acela de a împiedica dimerizarea sau chiar polimerizarea hidrocarburilor nesaturate din combustibil. Prin aceasta se micşorează pericolul de colmatare a filtrelor.

ORAVKIN, J., BRATSKI, D. şi BAJUS, M., Ropa a Uhlie, 33, 1991, p.733.

S.C.

REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: CHIMINFORM DATA S.A., Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, sector VI, 77131, C.P. 12 – 202, telefon 37.25.93 sau 37.65.00 int 145, cont virament 301.45.07.01., B.C. Română, filiala sector VI.
Grafica: C. Gherase; corectura: Amelia Constantinescu

Abonamente şi comenzi din ţară şi străinătate se primesc pe adresa redacţiei.

Societatea JORDAN & SOFTCHIM S.A. CAMELIA PAVELESCU Tehnoredactare computerizată

ASTRAES

Prodimex srl

„O asemenea soluție nu există în nici un manual!"

Lefèvre de Fourcq

Se acea v-o oferim noi!

Astraes

C.P. 77400-74-128

«PECO» S.A.

DISTRIBUITOR AL PRODUSELOR PETROLIERE ROMÂNEȘTI

- Societatea comercială "PECO" S.A. desfășoară o largă activitate de comercializare a PRODUSELOR PETROLIERE PROPRII la INTERN prin depozite, prin tranzit și prin stații "PECO"
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă spre comercializare prin rețeaua proprie mărfuri și produse de fabricație românească, provenite din import sau preluate în consignație.
- Societatea comercială "PECO" S.A. oferă servicii de transport a produselor petroliere prin mijloace auto.
- Societatea comercială "PECO" S.A. efectuează diferite activități de servicii.
- Societatea comercială "PECO" S.A prin secția proprie de Cercetare Proiectare execută studii și proiecte în domeniile:
  - depozite și stații pentru distribuția produselor petroliere;
  - gospodăriri de carburanți și lubrifianți;
  - construcții și amenajări spații comerciale, camping, parcări;
  - S.T.E.-uri pentru locații de gestiune;
  - studii pentru vînzări și active;
  - consultanță și asistență tehnică de specialitate în domeniu.

PECO

Str. General Budișteanu
Nr. 11 bis, Sector 1,
București